

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 952828 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **952828**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 23/02
C08L 51/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.06.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.06.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **07.12.1993 PCT/US1993/011867**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.12.1992 US 987608

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Great Lakes Chemical Corporation, P.O. Box 2200, Highway 52 N.W. West Lafayette, IN 47906, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Termine, Enrico J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Atwell, Ray W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Hodgen, Harry A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • Favstritsky, Nicolai A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Paloe hidastavia polyolefiinikuituja ja -kankaita
Polyolefinfibrer och -tyg som minskar brandhastigheten

Paloa hidastavia polyolefiinikuituja ja -kankaita

Keksinnön tausta

Keksinnön alue

5 Esillä oleva keksintö koskee yleisesti liekkiä hidastavia kuituja ja tarkemmin sanoen liekkiä hidastavia polyolefiinipohjaisia kuituja. Keksinnön liekkiä hidastavat kuidut koostuvat kestopuovisesta polyolefiinista ja polyolefiiniin oksastetusta rengashalogenoidusta vinyyliaromaatista ja ne voivat sisältää myös halogenoitua bifenolijohdannaisista.

Aikaisemman tekniikan kuvaus

15 Polyolefiinikuidut - pääasiassa polyeteeni ja polypropeeni ovat massatuote/hinnaltaan alhaisia synteettisiä materiaaleja, jotka ovat tahran ja kulumisen vastustuskyvyltään merkittäviä. Kuten kaikkien muovien osalta tietyt käytöt ovat vaatineet, että polymeerin palavuutta pienennetään. Kun pienennettyä palavuutta on vaadittu, sitä ei ole yleensä saatu aikaan itse kuidun avulla, vaan se on

20 sen sijaan aikaansaatu jollakin muista valmistetussa tuotteesta olevista komponenteista. Lattiamatoissa esimerkiksi riittävästi paloa hihdastavaa ainetta voidaan lisätä lateksisideaineeseen suojaustoimenpiteen aikaansaamiseksi polyolefinipintakuidulle.

25 Eräs syy siihen, miksi itse kuitua ei ole kokoonpantu niin, että se sisältää paloa hidastavia aineita, on se että ei ole löydetty mitään paloa hidastavaa ainetta, joka jättää kuidulle normaalin polyolefiinin ominaisuuksien hyväksyttävän tasapainon. Lisäksi lisäaineen läsnäolo vaikuttaa usein haitallisesti sulakehruuoperaatioon. Esimerkiksi heksabromisyklododekaania ("HBCD") voidaan seostaa polypropeeniin ja seos voidaan sulapuristaa kuiduksi. Ollakseen taloudellinen kuitu on kuitenkin valmistettava mahdollisimman suurella nopeudella. Tämä vaatii, että sulaviskositeetti saadaan laskemaan kohottamalla suuttimen

35

lämpötilaa. Valitettavasti polypropeenin normaalit prosen-
nointilämpötilat aiheuttavat HBCD:n hajoamista ja antavat
kuidulle ei-hyväksyttävän ruskean värin.

Useita yrityksiä on tehty hyväksyttävien syttymistä
5 vastustavien polyolefiinikuitujen ja -kankaiden valmista-
miseksi. Suuri osa tästä työstä on keskittynyt pintalevi-
tyksiin, joissa liekkiä hidastavia aineita levitettiin
kuitujen pinnalle sen jälkeen, kun kuidut oli valmistettu.
Pysyvyyttä ei voitu aina varmistaa, koska usein aktiivinen
10 aineosa vain dispergoitiin polymeeriseen sideaineeseen,
joka "maalattiin" polyolefiinikuidun pinnalle. Sideaineen
laatu määräsi käsittelyn pitkäikäisyyden.

Monimutkaisemmissa paikallisissa menetelmissä käy-
tettiin fosfori- tai halogeenipohjaisia monomeereja, jotka
15 levitettiin kuidulle ja silloitettiin paikalleen. Vaikka
nämä lähestymistavat saavat aikaan syttymisen vastustus-
kykyä, ne muuttavat kankaan tuntua tai "käsinkosketelta-
vuutta" ja huonontavat polyolefiinien avainominaisuutta -
tahran vastustuskykyä.

Pintalevitysten tärkeä rajoitus on, että ne on ra-
joitettu käyttöön kehrätyn kuidun kanssa tai yleisemmin
valmistettujen kankaiden kanssa. Niitä ei voida levittää
hartsiin ennen kuidun kehruuoperaatiota - tai mikä olisi
20 kaikkein tehokkainta - sen aikana. Pintalevitykset vaati-
vat tämän vuoksi erillisen ja kalliin vaiheen valmistus-
prosessiin.

Muissa yrityksissä liekin hidastavuuden aikaansaa-
miseksi käytetään "lisäaine"-lähestymistapaa. Melkein mitä
tahansa haihtumatonta, bromia tai klooria sisältävää yh-
30 distettä voidaan sekoittaa polyolefiineihin jonkin sytty-
misen vastustustoimenpiteen aikaansamiseksi. Mitään niistä
ei ole menestyksellä kaupallistettu johtuen ongelmista
kuidun lujuudessa, värissä, hajussa tai myrkyllisyydessä.

Eräs tunnettujen liekkiä hidastavien lisäaineiden
35 ongelma on vaikeus dispergoida ne tehokkaasti sulaan poly-

olefiiniin. Lisäaineet ovat yleensä pulvereita, jotka eivät kuivasekoitu tasaisesti muovirakeisiin. Koska tämä seos syötetään suoraan sulaekstruderista kehrusuulakkeeseen, paikallisia dispergoitumattoman liekkiä hidastavan aineen konsentrointeja esiintyy. Tämä aiheuttaa kehrusuuttimen tukkeutumista ja filamentin katkeamisen mikä vaatii prosessin pysäyttämisen. Eräs ratkaisu on esidispergoida lisäaineet sopivaan kestromuovihartsiin modifiointiaineita sisältävien konsentroitujen muovirakeiden muodostamiseksi. Tämä ratkaisu vaatii luonnollisesti erillisiä ja kalliita vaiheita valmistusprosessiin.

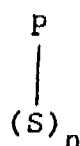
Lisäaineaineisiin liittyvien ongelmien välttämiseksi on tehty yrityksiä sitoa modifiointiaineita kemiallisesti polyolefiinimolekyyliin syttymistä vastustavien kuitujen aikaansaamiseksi. Eräässä prosessissa alkuaineklooria ja -bromia kiinnitetään polyolefiinikuitujen ja -kalvojen pintamolekyyliin itsesammuvan käyttäytymisen aikaansaamiseksi. Samoin tunnetaan vinyylidikloridin tai vinyylideenidikloridin oksastus polyolefiinikuitujen pintaan vähentyneen palavuuden saavuttamiseksi. Kuten pintalevityksissäkin nämä oksastuslähestymistavat kärsivät siitä rajoituksesta, että niitä voitiin käyttää vain jälkikäsitelyinä, mikä vaatii lisävaiheita valmistusprosessiin.

On myös valmistettu polyolefiinikuituja, jotka sisältävät polypropeenin oksastettua halogeenimatonta styreeniä. Eräässä menetelmässä polypropeenin-oksasstyreeniä kerakehrätään polypropeenin kanssa erittäin kiharretun kuidun tuottamiseksi, jolla on hyvä vetolujuus. Samoin tunnetaan styreenin oksastus ennalta muodostetuille polypropeenikuiduille. Eräässä menetelmässä halostyreeniä kloorimetyylistyreenin muodossa oksastetaan polypropeenikuituun materiaalin valmistamiseksi, jolla on parannettu takertumislämpötila, värin pysyvyys, veden pidätyskyky, antistaattinen käyttäytyminen ja villamainen käsinkosketeltavuus sekä tasainen värjäytyvyys. Mikään näistä me-

netelmistä ei saa aikaan riittävää liekin hidastavuutta samalla, kun ne säilyttävät kohtuulliset tekstiiliominaisuudet. Samoin nämä lähestymistavat rajoittuvat yleensä kuidun jälkikäsitteilyyn ja tämän vuoksi niihin liittyy edellä selostettuja, niille ominaisia haittoja.

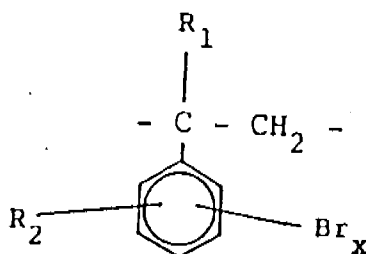
Mitä tulee erityisesti bromistyreenioksaskopolymeereihin US-patentissa nro 5 077 337, myönnetty nimillä Atwell et al. selostetaan oksaskopolymeereja, joilla on kaava:

10



jossa n on kokonaisluku > 1 ; P on polyolefiini; ja S on sivuketju, joka on oksastettu polypropeeniin ja jossa on monomeeriyksiköitä, joilla on kaava:

20



jossa $x = 1 - 4$; R_1 on H tai CH_3 ; ja R_2 on H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä, ja siinä todetaan, että tällaiset oksaskopolymeerit olisivat parannus inertteihin lisäaineisiin verrattuna liekkiä hidastavien kehrättyjen kuitujen valmistuksessa, koska kehrusuuttimien tukkeutuminen ja laitteiston kulumisen vältettäisiin.

30

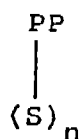
Tämän vuoksi on olemassa tarve polyolefiinikuidulle, joka sulaa peruspolyolefiiniksi normaaleissa kehruolosuhteissa jättämättä jäljelle mitään kehrusuuttimia tukkivia kiinteitä hiukkasia. On myös olemassa tarve polyolefiinikuidulle, joka on termisesti stabiili, ei pintalevitettävä, hikoilematon, haihtumaton, UV-stabiili, kui-

35

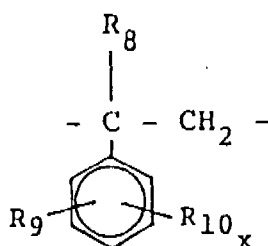
vasekoittuva ja kehrättävä 2 - 3 dpf:n mikrokuiduiksi ilman ylimääräisiä seostusvaiheita. On myös olemassa tarve sellaiselle kuidulle, joka ei aiheuta lisää epäilyttäviä hajuja ja jolla on olennaisesti sama rakenne tai käsinkosketeltavuus kuin liekkiä hidastamattomilla kuiduilla. Lopuksi on olemassa tarve sellaiselle kuidulle, joka on edelleen liukenematon veteen ja joka on tasaisesti jakautunut kaikkialle kuituun sen tekemiseksi erittäin vastustuskykyiseksi poistolle normaaleissa pyykinpesuolosuhteissa. Esillä oleva keksintö käsittelee näitä tarpeita.

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevan keksinnön kuvaamiseksi lyhyesti aikaansaadaan liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, joka on valmistettu kestumuovisesta polyolefiinista ja oksaskopolymeerikoostumuksesta, jota esittää kaava:

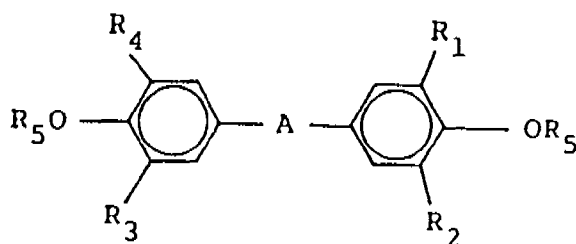


jossa n on > 1 ; PP on polypropeeni ja S on oksastettu sivuketju, jossa on halogenoituja monomeeriyksiköitä, joilla on kaava:



jossa x on 1 - 4; R_8 on H tai CH_3 ; R_9 on H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä; ja R_{10} on Br tai Cl. Vaihtoehtoisessa toteutusmuodossa liekkiä hidastava polyolefiinikuitu sisältää lisäksi halogenoitua bisfenolijohdannaista, jota esittää kaava:

5



10 jossa R_{1-4} ovat H, CH_3 tai halogeeniryhmiä, R_5 on H, dihaloetyyli-, dihalopropyli- tai dihalobutyyliryhmä; ja A on yksöissidos, O, CO, S, SO_2 tai $\text{C}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$, jossa R_6 ja R_7 ovat H tai C_{1-4} -alkyyliiryhmiä.

15 Eräänä esillä olevan keksinnön tavoitteena on saada aikaan liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, jossa esiintyy minimaalista tai ei lainkaan lisättyjen liekkiä hidastavien aineiden hikoilua.

20 Esillä olevan keksinnön lisätavoitteena on saada aikaan liekkiä hidastavia polyolefiinikankaita, jotka ovat hyödyllisiä kotona, laitos- ja teollisuuskäytöissä ja joilla on yleisesti modifioimattomien kankaiden toivotut ominaisuudet.

Esillä olevan keksinnön lisätavoitteena on saada aikaan liekkiä hidastavia polyolefiinikuituja, joilla on hyvin pieni denier-luku, turvautumatta epätavallisiin sekoitusmenettelyihin.

25 Muut esillä olevan keksinnön tavoitteet ja edut käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

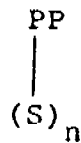
Edullisen toteutusmuodon kuvaus

30 Tarkoituksena edistää tämän keksinnön periaatteiden ymmärtämistä viitataan nyt esitettyyn toteutusmuotoon ja erikoissanastoa käytetään sen kuvaamiseen. On kuitenkin ymmärrettävä, ettei sen tarkoituksena ole rajoittaa keksinnön suojapiiriä, vaan siihen ajatellaan kuuluvan keksinnön periaatteiden sellaisten muutosten, muunnosten ja lisäsovellutusten, jotka tulisivat keksinnön käsittelemään alaan normaalisti perehtyneiden mieleen.

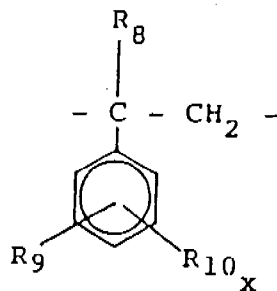
Esillä oleva keksintö kohdistuu liekkiä hidastavaan polyolefiinikuituun, joka sisältää: (1) kestopuovista polyolefiinia, (2) rengashalogenoitua vinyyliaromaattia, joka on oksastettu polyolefiiniin ja valinnaisesti (3) halogenoitua bisfenolijohdannaisista.

Kestomuovinen polyolefiini voidaan valita mistä tahansa polymeereista, jotka on valmistettu olefiineista, kuten eteenistä, propeenista, buteenista, 2-metyylipropeenistä, okteenista yms. Näiden monomeerien kopolymeereja voidaan myös käyttää. Edullisempiin polyolefiineihin kuuluvat kopolymeerit, jotka sisältävät vähintään 50 paino-% joko kopolymeroitua eteeniä tai propeenia. Kaikkein edullisimpia polyolefiineja ovat polyeteeni ja polypropeeni. Edellä mainittujen polymeerien seoksia voidaan myös käyttää.

Oksaskopolymeeria edustaa kaava:



jossa n on kokonaisluku > 1 ; PP on polypropeeni; ja S on sivuketju, joka on oksastettu polypropeeniin ja jonka monomeeriyksiköillä on kaava:



jossa x on 1 - 4; R_8 on H tai CH_3 ; R_9 on H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä; ja R_{10} on Br tai Cl.

Useita eri kestopuovisia polyolefiineja voidaan käyttää oksastuspohjana. Näitä voivat olla esimerkiksi

eteenin, propeenin, 1-buteenin, okteenin, vinyyliasetaatin yms homopolymeerit ja kopolymeerit. Kiteinen polypropeenihomopolymeeri (isotaktinen tai syndiotaktinen) on edullinen oksaskopolymeerin pohjana. Polymeereja, joiden sulaindeksit ovat välillä 0,1 - 200 g/10 min (mitattuna normin ASTM D-1238 menetelmällä) voidaan käyttää. Edulliset sulaindeksit ovat 1 - 50 g/10 min. Sopivan oksaskopolymeerin pohjan on määritetty olevan hartsi 10 - 5219 (sulaindeksi = 20), valmistaja Amoco Chemical Co.

Edullinen reangashalogenoitu vinyyliaromaatti voi sisältää bromia tai klooria tai bromin ja kloorin seoksia ja se voi myös olla rengassubstituoitu yhdellä tai useammalla alifaattisilla ryhmillä, kuten metyyli-, etyyli-, propyyli-isomeereilla, t-butyyliryhmällä jne. Edullisemmin reangashalogenoitu vinyyliaromaatti on bromattu styreeni, joka sisältää 1 - 4 bromiatomia rengasta kohti. Erityisesti edulliset koostumukset sisältävät suuren prosenttimäärän bromia samalla, kun ne pysyvät nestemuodossa huoneenlämpötilassa. Kaikkein edullisin monomeeri on dibromistyyreeni. Yhtiön Great Lakes Chemical Corporation valmistama dibromistyyreeni sisältää normaalisti noin 15 % monobromistyyreeniä ja 3 % tribromistyyreeniä painosta.

Halogenoitu monomeeri voi sisältää myös erilaisia varastostabilisaattoreita, kuten fenoleja tai rikin, typen ja fosforin yhdisteitä, joiden tiedetään teollisuudessa ehkäisevän ennenaikaista polymeroitumista.

Halogenoitu monomeeri oksastetaan polypropeeniin käyttäen tunnettuja menetelmiä, kuten säteilytystä, peroksidikäsittelyä altistamalla se hapelle korotetuissa lämpötiloissa ja protonien erottamista vapaaradikaali-initiaattoreilla. Oksaspolymerointi voidaan suorittaa käyttäen liuos-, suspensio-, emulsio- tai massamenettelyitä. Edullisessa menetelmässä käytetään vapaaradikaali-initiaattoria, kuten dikumyyliperoksidia, bensyyliperoksidia, t-butyyliperbentsoaattia, 2,2'-atsobis(isobutyronitriiliä), kumee-

nihydroperoksidia tms. liuotettuna halogenoituun monomeeriin noin 0,1 - 5 painoprosentin määrät monomeerista, edullisesti noin 1 - 3 %, joka liuos lisätään sekoitettuun sulaan polypropeeniin. Oksastus on parasta suorittaa vatkautyyppisessä sekoittimessa, kuten Banbury-sekoittimessa, ekstruderissa tai kaksitelavalssilla.

Lisätty monomeerimäärä on sellainen, että oksastuksessa koostumuksessa on läsnä liekkiä hidastava määrä bromia, normaalisti noin 1 - 20 % bromia noin 3 - 15 %:n ollessa edullinen. Vaihtoehtoisesti voidaan lisätä halogenoidun monomeerin ylimäärä konsentraatin valmistamiseksi, jossa on noin 10 - 60 %:n määrät bromia, edullisesti noin 30 - 50 %, joka voidaan laimentaa oksastamattomalla polypropeenilla lopullisen koostumuksen saamiseksi. Viime-mainitun lähestymistavan etuna on fysikaalisten lujuusominaisuuksien maksimointi syöttämällä koostumukseen polypropeenia, jota ei ole saatettu alttiiksi oksastusprosessin ankarille olosuhteille.

Oksaspolymeerointi voi johtaa tyypillisesti sekä oksastetun polypropeenin että halogenoidun monomeerin oksastamattoman homopolymeerin tuotantoon. On havaittu, että oksastettu polypropeeni ja mahdollinen läsnä oleva homopolymeeri pysyvät keskenään hyvin sekoittuneina prosessoinnin aikana. Homopolymeeri voitaisiin vaihtoehtoisesti poistaa, mutta tämä ei ole välttämätöntä. Edullinen koostumus sisältää tämän vuoksi sekä oksastettua polypropeenia että halogenoitua homopolymeeria. Lisäksi koostumus voi sisältää myös oksastamatonta polypropeenia.

Ketjunsiiirtoaineita voidaan myös liuottaa monomeeriin ennen oksastusta halogenoidun polymeerin moolimassan säätämiseksi. Alkyylihalidit ja merkaptaanit (ovat erityisen hyödyllisiä), 1-dodekaanidiolin ollessa edullinen. 0,1 - 5 %:n lisäyksiä monomeerin painosta voidaan käyttää 0,5 - 3 %:n määrien ollessa tyypillisiä.

Oksastusprosessin aikana pienehkö määrä muita reaktiivisia, tyydyttymättömiä komonomeereja voidaan sekoittaa halogenoituun styreeniin tarkoituksena modifioida ominaisuuksia lisää. Esimerkkejä modifiointeista, jotka saattaisivat olla toivottavia, ovat muutokset värissä, kirkkaudessa, voitelevuudessa, värjäytyvydessä, sulaviskositeetissa, pehmenemispisteessä, termisessä stabiilisuudessa, ultraviolettistabiilisuudessa, viskoelastisessa käyttäytymisessä, polaarisuudessa, biologisessa hajoavuudessa, staattisen varauksen häviämisessä, lujuudessa ja jäykkyydessä. Esimerkkejä potentiaalisista reaktiivisista komonomeereista ovat maleiinihappoanhydridi, styreeni, kloorimetyylistyreeni, akryylinitriili, metyyylimetakrylaatti, akryylihappo, buteeni, butadieeni ja akryyliamidi.

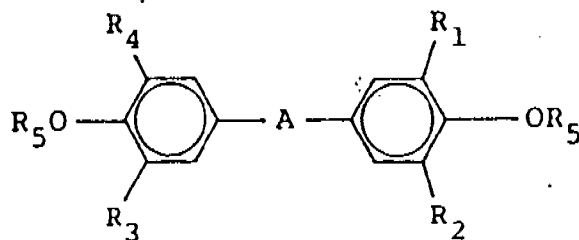
Koostumuksen ominaisuuksien lisämodifiointia voidaan toteuttaa sisällyttämällä siihen reagoimattomia lisäaineita, kuten antioksidantteja, ultraviolettiaabsorbereita, antistaattisia aineita, pigmenttejä, väriaineita, ytimenmuodostusaineita, täyteaineita, kirkastusaineita, voiteluaineita, takertumisenestoaineita, pehmittimiä ja mikrobeja tappavia aineita. Lisäaineet voidaan lisätä koostumukseen ennen oksastusta, oksastusprosessin aikana tai erillisenä seostusvaiheena oksaspolymeroinnin jälkeen. Viimemainittu lähestymistapa saa aikaan sen edun, että vältetään haitallisen vuorovaikutuksen mahdollisuus mahdollisten ominaisuuksia modifioivien lisäaineiden ja oksastusprosessin kemian välillä.

Oksastus suoritetaan lämpötiloissa, jotka ovat riittävän korkeat sulan polypropeenin viskositeetin alentamiseksi, perusteellisen sekoittumisen takaamiseksi monomeerilisäyksen aikana ja initiaattorin hajoamisen edistämiseksi, mistä on seurauksena monomeerin nopea polymeroituminen. Lämpötiloja välillä 120 - 230 °C voidaan käyttää riippuen polypropeenin moolimassasta ja kiteisyydestä, alueiden 170 - 200 °C ollessa etusijalla.

Oksastus tapahtuu helposti ilmakehän paineessa; korotettuja paineita, joita esiintyy muovin prosessointilaitteissa, voidaan myös käyttää. Polymeroinnin jälkeen voidaan käyttää alipainetta reagoimatta jääneen monomeerin määrän pienentämiseksi.

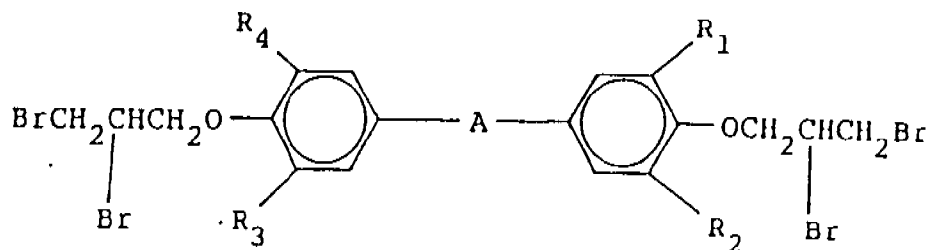
Oksaspolymerointiin tarvittava aika riippuu lämpötilasta, initiaattorivalinnasta ja sekoituksen tehokkuudesta. Aikoja yhdestä sekunnista useisiin tunteihin voidaan käyttää, mutta tehokkuussyistä käytetään tyyppillisesti 10 - 300 sekunnin polymerointiaikaa.

Esillä olevan keksinnön seoksen kolmas komponentti on halogenoitu bisfenolijohdannainen, jolla on yleinen rakenne:



jossa $R_1 - R_4$ ovat H, CH_3 tai halogeeniatomeja; R_5 on H, dihaloetyyli-, dihalopropyli- tai dihalobutyyli-ryhmä; ja A on yksöissidos, O, CO, S, SO_2 tai $\text{C}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$, jossa R_6 ja R_7 ovat H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmiä.

Yhdisteiden edullista luokkaa esittää kaava:



jossa $R_1 - R_4$ ja A ovat samoja kuin edellä määriteltiin. Edullisemmassa luokassa $R_1 - R_4$ ovat Br. Kaikkein edullisin

yhdiste on tetrabromibisfenoli A:n bisdibromipropyylietteri tai TBBPA-bis(DBP).

Bisfenoleita, jotka ovat erityisen hyödyllisiä esillä olevan keksinnön yhdisteiden valmistuksessa, ovat ne, jotka voidaan helposti syntetisoida fenolista ja ketoneista. Esimerkkejä näistä bisfenoleista ovat 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)butaani; 3,3-bis(4-hydroksifenyyli)heksaani yms. Kaikkein edullisin on 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)propani. Molekyylin hydroksifenyyliosaa voi olla halogenoitu tai sisältää metyyliiryhmiä. Kaikkein edullisin on 2,6-dibromifenoli, joka saadaan parhaiten bromaamalla bisfenolin synteessin jälkeen.

Vaihtoehtoisia bisfenoleja ovat ne, joissa hydroksifenyyliiryhmät ovat liittyneet suoraan toisiinsa (bisfenyyliit), liittyneet hapen avulla (difenyylieetterit), karbonyyliiryhmien avulla (ketonit), rikin avulla (tioetterit) ja SO_2 :n avulla (sulfonit).

Bisfenolien eetterit valmistetaan vaivattomasti käyttäen Williamson-synteesiä. Tyypillisesti bisfenoli konvertoidaan natriumfenoksidiksi ja se saatetaan sitten kosketukseen tyydyttymättömän alkyylihalidin kanssa lämpötilassa, joka on riittävä viemään eetterin muodostuksen loppuun. Eetterin tyydyttymätön osa yhdistetään sitten alkuainehalogeniin käyttäen alalla hyvin tunnettuja olosuhteita. Sopivia tyydyttymättömiä alkyylihalideja ovat 1-bromi-2-buteeni, 1-kloori-2-buteeni, 1-kloori-3-metyyli-buteeni, 3-kloorisyklopenteeni yms. Edullinen alkyylihalidi on allyylikloridi tai -bromidi.

Halostyreeniokskomponentti ja valinnainen halogenoitu bisfenolikomponentti voidaan seostaa polyolefiiniin käyttäen teollisuudessa hyvin tunnettuja menetelmiä. Niissä voidaan käyttää hyväksi Banbury-tyyppisiä sekoittimia, ekstrudereita, kaksitelavalsseja tai muuta yleistä muovien seostuslaitetta. Komponentit voidaan lisätä yksittäisinä aineosina tai vaihtoehtoisesti liekkiä hidastavat

aineet voidaan yhdistää edeltäkäsien yhden ainoan vaivattoman pakkauksen aikaansaamiseksi. Esillä olevan keksinnön etuna on, että ennalta yhdistetty pakkaus voidaan valmistaa helposti kuljetettavien, annosteltavien ja seostettavien, pölyämättömien muovirakeiden muotoon. Tämä on merkittävä etu, sillä kaikkein edullisin bisfenoli on alhaalla sulava, pölyävä pulveri. Lisäksi bisfenolia on vaikea sekoittaa muoveihin johtuen sen alhaisesta sulaviskositeetistä. Ennalta yhdistetyllä pakkauksella vältetään nämä ongelmat.

Vaihtoehtoisesti liekkiä hidastavat aineet voidaan yksinkertaisesti kuivasekoittaa polyolefiiniin käyttäen hyväksi sulaekstruderin ruuvielementtejä komponenttien sekoittamiseksi riittävästi.

Komponentteja käytetään suhteissa, jotka tarvitaan bisfenolin hikoilun estämiseksi tai minimoimiseksi, ja kokonaislisäysmäärä halutun liekin hidastavuustason aikaansaamiseksi. Oksaskopolymeerin ja bisfenolin väliset painosuhteet voivat vaihdella välillä noin 99:1 - 1:99. Edullisempi suhdealue on noin 99:1 - 50:50. Kaikkein edullisin suhde on noin 85:15. Komponentteja voidaan lisätä polyolefiineihin määrät, jotka saavat aikaan noin 0,1 - 25 %:n halogeenin kokonaisväkevyyden laskettuna koko koostumuksen painosta. Edullisempia lisäysmääriä ovat noin 0,5 - 15 % halogeenia. Kaikkein edullisimmat lisäysmäärät johtavat noin 1 - 10 %:iin halogeenia lopullisessa koostumuksessa.

Tämän keksinnön halogenoitujen komponenttien lisäksi voidaan käyttää täydentäviä liekkiä hidastavia aineita. Esimerkkejä näistä materiaaleista - joista käytetään toisinaan nimitystä synergiset aineet - ovat Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , MoO_3 , NH_4NO_3 , trityyliyhdisteet, 2,3-dimetyyli-2,3-difenyylibutaani, peroksidit ja erilaiset fosforia sisältävät aineet. Nämä voidaan lisätä viimeisen seostusvaiheen aikana tai sisällyttää halogenoitujen komponenttien ennalta yhdistettyyn pakettiin.

Esillä olevan keksinnön kuidut voidaan valmistaa teollisuuden tuntemilla menetelmillä, kuten liuoskehräyksellä, sulakehräyksellä ja "fibrilloituina" tai pitkitäisleikattuina kalvoina. Kuiduista voidaan edelleen valmistaa kudottuja, ei-kudottuja tai neulottuja kankaita, kuten alalla tiedetään.

Tämän keksinnön kuituja voidaan sekoittaa fyysisesti koostumukseltaan muihin kuituihin. Tämä voi olla toivottavaa ominaisuuksien, kuten käsinkosketeltavuuden, ulkonäön, kosteuden pidätyskyvyn, höyrynläpäisevyyden, värjäätävyyden, mukavuuden yms. modifioimiseksi. Esimerkkejä sekoitukseen sopivista kuiduista ovat ne, jotka tunnetaan yleisesti polyesterinä, nylonina, akryylinä, puuvillana, raionina ja asetaattina.

Tätä keksintöä kuvataan tarkemmin viitaten seuraaviin erikoisesimerkkeihin. On ymmärrettävä, että esimerkit esitetään edullisten toteutusmuotojen kuvaamiseksi täydellisemmin ja että niiden ei ole tarkoitettu rajoittavan keksinnön suojapiiriä. Seuraavissa esimerkeissä ilmoitetut prosentit ovat painoprosentteja, ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Polypropeeniin oksastetun dibromistyreenin konsentraatti valmistettiin seuraavasti:

2,1 g dikumyyliperoksidia liuotettiin 210 g:aan Great Lakes-yhtiön dibromistyreeniä. Panosprosessissa monomeerin ynnä peroksidin liuos lisättiin 138 g:aan sulaa polypropeenihomopolymeeria (Amoco 10-5219) Brabender-yhtiön Prep Center-yksikön sekoittimessa. Maljan lämpötila pidettiin 180 °C:ssa samalla, kun sekoitettiin nopeudella 50 rpm, kun monomeeri lisättiin 10 minuutin aikana. Monomeerin lisäyksen päätyttyä seosta pidettiin vielä 5 minuuttia 180 °C:ssa. Tuote tyhjennettiin maljasta, jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja rakeistettiin. Oksaskonsentraatti sisälsi laskennallisesti 36 % bromia.

Esimerkki 2

PP-g-DBS:n ja TBBPA-bis(DBP):n seos painosuhteessa 90/10 valmistettiin seuraavasti:

5 4 500 g PP-g-DBS:ä valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja kuivasekoitettiin 500 g:aan TBBPA-bis(DBP). Seos syötettiin Brabender-yhtiön Prep Center-yksikön yksiruuviextruderiin ($L/d = 25/1$, kaikki vyöhykkeet 180 °C:ssa, suutin = 200 °C , 60 rpm), joka oli varustettu sekoittava pää-tyyppisellä ruuvilla. Sula seos ajettiin 10 tangoiksi, jäähdytettiin vesikylvyssä ja rakeistettiin, jolloin saatiin taitetun valkoisia, pölyämättömiä muovirakeita, joiden laskettu bromipitoisuus oli 39,2 %.

Esimerkit 3 - 5

15 PP-g-DBS:n käyttökelpoisuuden perusarviointi verrattuna modifioimattomaan polypropeeniin suoritettiin seuraavasti:

20 Amoco 10-6352-polypropeenä - yhdessä PP-g-DBS:n kanssa ja ilman sitä - sulakehrettiin koetehdasmittakaavan kuidunkehrulinjalla. Käytettiin 270 °C:n sulalämpötilaa ja vetosuhdetta 3:1 mattotyyppisen langan tuottamiseksi, jonka pituusmassa oli 2 600 denieriä tai noin 18 dpf. Lankaa arvioitiin vetomurtolujuuden ja palavuuden suhteen taulukossa 1 esitetyin tuloksin:

Taulukko 1

PP-g-DBS:n käyttökelpoisuus kehrätyssä polypropeenikuidussa

5	Esimerkki nro	3 (vertaileva)	4	5
10	Liekkiä hidastava aine Bromia (todellinen), % Lujuus, N	ei lainkaan 0 76,41	PP-g-DBS 3,18 76,81	PP-g-DBS 7,07 68,09
15	Kudotun kankaan palavuus ¹⁾ Keskim. palo aika, s ²⁾ Keskim. palamispi- tuus, cm ³⁾	Näyte palaa loppuun	101 16,5	5 6,9

¹⁾ 2 600 denierin langasta neulottiin 610 g/m²:n kangasta käyttäen Brother-neulekonetta, malli KH-836E. Kangas testattiin käyttäen NFPA 701-standardia palavuuden suhteen.

²⁾ Keskimääräinen aika, joka koekappaleelta kuluu sammua itsestään 12 sekunnin sytytyksen jälkeen.

³⁾ Palamispiituus mitattiin koekappaleen pitimen pohjalta sulaneen kankaan ylimpään kohtaan.

Tulokset osoittavat, että PP-g-DBS vähentää polypropeenin palavuutta tinkien vain vähän tai ei lainkaan kuidun lujuudessa. Antimonioksidia tai muita synergistisiä aineita - vaikka ne saattavat parantaa suorituskykyä - ei vaadita antamaan merkittävä liekin hidastavuustaso.

Samoin havaittiin, että PP-g-DBS:ä sisältävän neulotun kankaan käsinkosketeltavuus oli olennaisesti identtinen liekkiä hidastamattoman tarkistuskankaan kanssa.

Esimerkki 6

Oksaskopolymeeria sisältäviä mikrokuituja on helppo kehrätä seuraavasti.

1,89 kg oksaskopolymeerikonsentraattia, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 1, kuivasekoitettiin

20,81 kg:aan Amoco 10-6352-polypropeenä. Seos syötettiin koetehdasmittakaavaiseen kuidun kehräyslinjaan. Säätämällä sulapumpun nopeutta ja kuidun vastaanottonopeutta voitiin helposti valmistaa 2,3 denierin filamentteja, jotka sisälsivät 3 % bromia. Sulan lämpötila pidettiin noin 270 °C:ssa. Mitään filamentin katkeamista tai kehrusuuttimien tukkeutumista ei havaittu.

Esimerkki 7

Oksaskopolymeerin hikoilemattoman käyttäytymisen osoittaminen suoritettiin seuraavasti:

19,98 kg oksaskopolymeerikonsentraattia, joka oli valmistettu kuten esimerkissä 1, kuivasekoitettiin 70,82 kg:aan Amoco 10-6352-polypropeenä. Seos sulakehrättiin samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkeissä 3 - 5 350 denierin langaksi käyttäen vetosuhdetta 3:1 5 denierin filamenttien valmistamiseksi, jotka sisälsivät laskennallisesti 8 % bromia. Sen jälkeen, kun lankaa oli vanhennettu 8 kuukautta ympäristön olosuhteissa mahdollisen hikoilun tapahtumisen sallimiseksi, 10 lankaa vedettiin tumman-sinisen kangaskappaleen läpi, jota puristettiin lujasti lankaa vasten. Kankaan ulkonäössä ei tapahtunut muutosta, mikä osoitti, että näkyvää määrää liekkiä hidastavaa ainetta ei ollut siirtynyt kuidun pinnasta.

Esimerkki 8

(Vertaileva)

Alan aikaisemman sekoitteen epämieluisa hikoilu osoitettiin seuraavasti:

1,63 kg dekabromidifenyylioksidia (DBDPO) kuivasekoitettiin 21,07 kg:aan Amoco 10-6352-polypropeenä. Seos syötettiin 32 mm:n yksiruuviextruderiin (L/d = 25/1; vyöhykkeet 1 - 5 = 285, 285, 290, 295 ja 295 °C; 55 rpm), joka oli varustettu sekoituspääruuvilla. Seostettu materiaali ajettiin tangoiksi, jäähdytettiin ja rakeistettiin, jolloin saatiin valkoisia rakeita, jotka sisälsivät laskennallisesti 6 % bromia.

Rakeet kehrättiin kuiduiksi käyttäen samoja menet-
telyjä kuin esimerkissä 7. Lankaa vanhennettiin ja sille
tehtiin edellä kuvattu "sinisen kankaan koe", mutta tällä
kertaa kankaaseen jäi valkoinen tahra, mikä osoitti
5 DBDPO:n siirtymistä langasta.

Silloinkin kun käytettiin pienempää DBPPO-lisäystä
(6 % verrattuna 8 %:iin PP-g-DBS:n osalta) ja mukaan otet-
tiin ylimääräinen seostusvaihe DBDPO:n sekoittamiseksi pe-
rusteellisesti, se yhä hikoili kuidun pinnalle, kun taas
10 oksaskopolymeeri ei hikoillut.

Esimerkit 9 ja 10

PP-g-DBS/TBBPA-bis(DBP)-seoksen tehokkuutta verrat-
tiin pelkkään PP-g-DBS:ään liekkiä hidastavana aineena
sulakehrätylle polypropeenille:

15 Lisäaineet kuivasekoitettiin Amoco 10-6352-polypro-
peenihomopolymeeriin ja sulakehrättiin sitten koetehdas-
mittakaavan kuidunkehräyslinjalla. Ylläpidettiin 270 °C:n
sulalämpötilaa vetosuhteella 3:1. Valmistettiin 15 dpf:n
filamentteja langan denier-luvun ollessa 1 080. Liekin hi-
20 dastavuuden testaamiseksi langoista neulottiin 308,6 g/m²:n
kankaita käyttäen Brother-neulekonetta malli KH-836E.
Liekkiä hidastavien aineiden tehokkuutta verrattiin käyt-
tään pystypolttkoetta NFPA 701. Tulokset esitetään taulu-
kossa 2.

Taulukko 2

Seoksen tehokkuuden vertailu neulotuissa kankaissa

Esimerkki nro	9	10
5 Käytetty liekkiä hidastava aine	PP-g-DBS (esimerkki 1)	90/10-seos (esimerkki 2)
Liekkiä hidastavan aineen määrä, g	757	697
Polypropeenin määrä, g	8 323	8 383
Laskettu Br-määrä kuidussa, %	3,0	3,0
10 Keskim. paloaika ¹⁾ , s	45	0
Keskim. palamispituus ²⁾ , cm	16,3	8,6
15 Palavia pisaroita ³⁾	kyllä	ei

¹⁾ Keskimääräinen aika, jonka näytekappale vaatii sammuaakseen itsestään 12 sekunnin sytytyksen jälkeen.

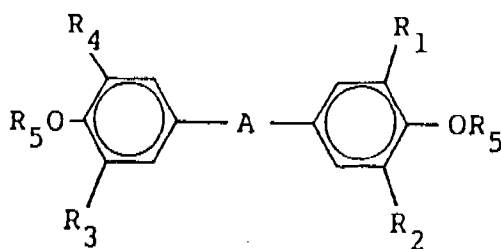
²⁾ Palamispituus mitattiin koekappaleen pitimen pohjalta sulaneen kankaan ylimpään kohtaan.

³⁾ Jos sulanut polymeeri jatkoi palamista koekammion pohjalla, näytteellä katsottiin olevan palavia pisaroita.

Nämä tulokset osoittavat, että PP-g-DBS/TBBPA-bis(DBP):n 90/10-seoksen liekkiä hidastava suorituskkyky on dramaattisesti parempi kuin PP-g-DBS:llä samalla bromipitoisuudella.

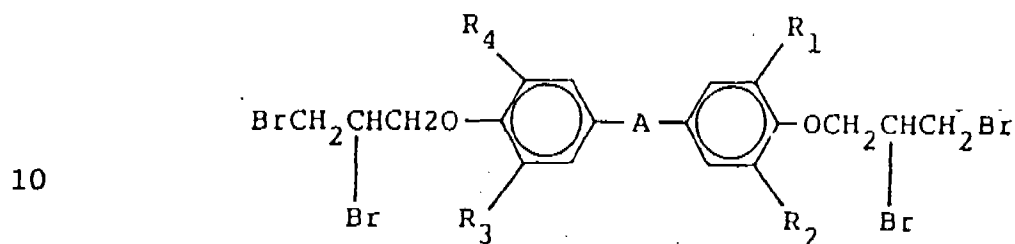
Esimerkki 11

Valmistetaan edellä kuvattujen oksaskopolymeeri-koostumusten seoksia halogenoitujen bisfenolijohdannaisten kanssa. Bisfenolijohdannaisilla on kaava:



jossa $R_1 - R_4 = H, CH_3$ tai halogeeniatomi, $R_5 = H$, dihaloetyyli-, dihalopropyli- tai dihalobutyyliryhmä; ja A on yksöisidos, O, CO, S, SO_2 tai $C(R_6)(R_7)$, jossa R_6 ja $R_7 = H$ tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä. Bisfenolijohdannaisiin kuuluvat edel-

5 leen erityisesti ne, joilla on kaava:



jossa $R_1 - R_4$ ja A ovat samoja kuin edellä määriteltiin. Edellä esitettyjen bisfenolijohdannaisten ja oksaskopoly-

15 meerikoostumusten seokset tuottavat liekkiä hidastavia lisäainekoostumuksia, jotka ovat hyödyllisiä useiden eri kestopuovisten polyolefiinien kanssa. Bisfenolijohdannaisen ja oksaskopolymeerin välisiä suhteita ovat 99:1, 15:85, 50:50 ja 1:99 ja ne tuottavat toivottuja liekkiä hi-

20 dastavia lisäaineita.

Esimerkki 12

Lisättäessä edellä mainittuja esimerkin 11 liekkiä hidastavia lisäaineita kestopuovisiin polyolefiineihin, nimittäin polypropeeniin, polyeteeniin, polybuteeniin ja

25 polystyreeniin saadaan liekkiä hidastavia polyolefiineja. Liekkiä hidastavien lisäaineiden ja kestopuovisten polyolefiinien seoksia valmistetaan 0,1, 0,5, 1, 10, 15, 25 %:n bromipitoisuuksilla (laskettuna painoprosentteina koko koostumuksesta) ja kestopuovisille polyolefiineille

30 saadaan parannettu liekin hidastavuus verrattuna kestopuovisiin polyolefiineihin, jotka eivät sisällä lisäaineita.

Esimerkki 13

Esimerkistä 11 saatuja oksaskopolymeereja sekoitetaan polypropeeniin kuten esimerkissä 12 ja seoksesta val-

mistetaan kuituja. Saadaan suotuisat paloa hidastavat ominaisuudet.

- 5 Vaikka tätä keksintöä on valaistu ja kuvattu yksityiskohtaisesti edellä olevassa kuvauksessa ja esimerkeissä, niitä on pidettävä luonteeltaan valaisevina eikä rajoittavina ja on ymmärrettävä, että vain edullinen toteutusmuoto on esitetty ja kuvattu ja että kaikki muutokset ja modifikaatiot, jotka kuuluvat keksinnön henkeen, halutaan suojata.

Patenttivaatimukset

1. Liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää:

- 5 (a) kestopuovista polyolefiinia; ja
(b) oksaskopolymeerikoostumusta, jota esittää kaa-
va:



jossa n on kokonaisluku > 1 , PP on polypropeeni ja S esit-
tää oksastettuja sivuketjuja, joissa on halogenoituja mo-
15 nomeeriyksiköitä, joilla on kaava:



jossa $x = 1 - 4$; R_8 on H tai CH_3 ; R_9 on H tai C_{1-4} -alkyyli-
ryhmä; ja R_{10} on Br tai Cl; ja että mainittu kestopuovinen
25 polyolefiini ja mainittu oksaskopolymeeri on kehrätty kui-
duksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liekkiä hidastava
polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainittu
oksaskopolymeeri sisältää vähintään noin 1 paino-% bromia
30 oksaskopolymeerista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liekkiä hidastava
polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että R_{10} on Br.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liekkiä hidastava
polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainittu
35 oksaskopolymeeri sisältää noin 1 - 60 paino-% bromia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainittu oksaskopolymeeri sisältää noin 1 - 20 paino-% bromia.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainittu oksaskopolymeeri sisältää noin 3 - 15 paino-% bromia.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainittu oksaskopolymeeri sisältää noin 30 - 50 paino-% bromia.

10 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on valittu ryhmästä, johon kuuluvat propeenin, eteenin, buteenin, hekseenin, 2-metyyli-1-propeenin, okteenin ja niiden seosten polymeerit ja kopolymeerit.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että kestopuovinen polyolefiini on valittu ryhmästä, johon kuuluvat polypropeeni ja polyeteeni.

20 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 15 paino-% halogeenia.

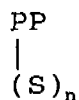
25 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on vähintään noin 50-%:isesti polyeteeniä tai vähintään noin 50-%:isesti polypropeenia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,1 - 25 paino-% halogeenia.

30 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 1 - 10 paino-% halogeenia.

14. Liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

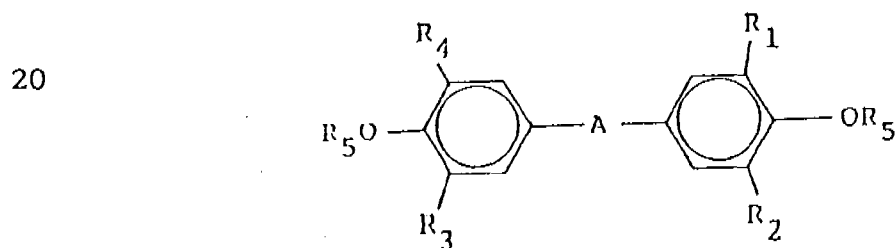
- 35 a) kestopuovista polyolefiinia; ja
b) oksaskopolymeerikoostumusta, jota esittää kaava:



- 5 jossa n on kokonaisluku > 1 , PP on polypropeenä ja S esittää oksastettuja sivuketjuja, joissa on halogenoituja monomeeriyksiköitä, joilla on kaava:

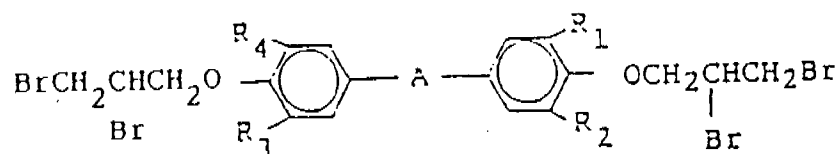


- 15 jossa $x = 1 - 4$; R_8 on H tai CH_3 ; R_9 on H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä; ja R_{10} on Br tai Cl;
ja halogenoitua bisfenolijohdannaisista, jota esittää kaava:



- 25 jossa $\text{R}_1 - \text{R}_4 = \text{H}$, CH_3 tai halogeeniatomi; $\text{R}_5 = \text{H}$, dihalo-
etyyli-, dihalopropyli- tai dihalobutyyliryhmä; ja A on
yksöissidos, O, CO, S, SO_2 tai $\text{C}(\text{R}_6)(\text{R}_7)$, jossa R_6 ja R_7
ovat H tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmiä; ja että mainittu halogenoitu
30 bisfenolijohdannainen, mainittu kestävä muovinen polyolefiini
ja mainittu oksaskopolymeeri on kehrätty kuiduksi.

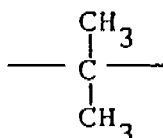
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, tunnettu siitä, että mainitulla bisfenolijohdannaisella on kaava:



5 jossa $\text{R}_1 - \text{R}_4$ ja A ovat samoja kuin edellä määriteltiin.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että $\text{R}_1 - \text{R}_4 = \text{Br}$.

10 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että A on



15

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainitun bisfenolijohdannaisen ja mainitun oksaskopolymeerin välinen suhde on 99:1 - 1:99.

20 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainitun bisfenolijohdannaisen ja mainitun oksaskopolymeerin välinen suhde on 50:50 - 1:99.

25 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että mainitun bisfenolijohdannaisen ja mainitun oksaskopolymeerin välinen suhde on noin 15:85.

30 21. Patenttivaatimuksen 14. mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on valittu ryhmästä, johon kuuluvat propeenin, eteenin, buteenin, hekseenin, 2-metyyli-1-propeenin ja okteenin polymeerit ja kopolymeerit sekä niiden seokset.

35 22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen liekkiä hidastava polyolefiinikuitu, t u n n e t t u siitä, että kestomuovinen polyolefiini on valittu ryhmästä, johon kuuluvat polypropeeni ja polyeteeni.