

**NORGE**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130568**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. B 27 k 3/40

(52) Kl. 38h-2/02

(21) Patentsøknad nr. 3438/72

(22) Inngitt 26.9.1972

(23) Løpedag 26.9.1972

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.3.1973

(44) Søknaden utlagt og  
utlegningsskrift utgitt 30.9.1974

(30) Prioritet begjært fra: 28.9.1971 Israel,  
nr. 37812

---

(71)(73) THE STATE OF ISRAEL, MINISTRY OF DEVELOPMENT,  
38, Keren Hayesod Street,  
Jerusalem, Israel.

(72) Esther Zeigerson, 52 Eshel Street, Omer og  
Moshe Rudolf Bloch, 11 Asaf Simchoni Street,  
Beer Shebe, begge: Israel.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Fremgangsmåte til å gjøre brennbare  
stoffer ikke-brennbare.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny fremgangsmåte til å gjøre brennbare stoffer ikke-brennbare ved hjelp av bromert ligninsulfonat eller bromert kraftlignin, også kjent som alkalilignin. I et mere spesielt trekk frembringer oppfinnelsen en fremgangsmåte til sammenbinding av partikkelformige og fibermaterialer for å oppnå gjenstander med øket flammemotstandsevne ved som bindemiddel å benytte en sammensetning som omfatter bromert ligninsulfonater eller kraftlignin.

Ligninsulfonater oppnås fra den brukte avlut fra sulfittprosesser for tredekomponering, mens kraftligniner eller alkaliligniner oppnås fra brukte luter, såkalte svartluter, fra sulfatprosessen for tredekomponering. Ligninsulfonat og kraftlignin kalles heretter kfr. kl. 55f-11/10, 8k-4

## 130568

generelt "sulfurert lignin". I papirindustrien oppnås betydelige mengder sulfurert lignin som biprodukter. Hittil er det funnet flere anvendelser for disse biprodukter, og de benyttes bl.a. som dispergeringsmidler, bindemidler, sequesteringsmidler, flotasjonsmidler, emulgeringsmidler, emulsjonsstabilisatorer, klebemidler, vannbehandlingsmidler og lignende. Imidlertid overskrider mengden av sulfurerte ligniner som oppnås som biprodukter ved papirindustrien selv med alle disse anvendelser behovet for disse ligniner, og alle papirprodusenter er stadig på jakt etter nye anvendelsesområder for ligninsulfonater.

Det er kjent at sulfurert lignin, f.eks. ligninsulfonat, kan halogeneres, og en slik prosess er f.eks. beskrevet i US-patent nr. 3.438.959. I dette patent beskrives at de halogenererte ligninsulfonater er brukbare som mellomprodukter ved fremstilling av andre kjemiske produkter.

Det er videre kjent at flammemotstandsevnen for forskjellige organiske stoffer kan forbedres ved halogenering. I henhold til US-patent nr. 3.092.537 gjøres den fenoliske gruppe i organiske stoffer av fiberaktig natur som inneholder fenoliske stoffer inkludert ligniner, tanniner og flobafener er flammesikre ved halogenering med en gass bestående i det vesentlige av et halogen. Denne fremgangsmåte er høyst uhensiktsmessig da hele massen som skal flammesikres må underkastes halogeneringsbehandlingen. Videre er det funnet at den flammesikringsvirkning som oppnås på denne måte er utilfredsstillende.

I henhold til en annen beslektet prosess som er beskrevet i US-patent nr. 3.459.588 forbedres flammemotstandsevnen i et lignin-celluloseprodukt ved klorering eller bromering av nevnte produkt til et klor eller brominnhold på fra 2 til 12 vekt%, hvorefter det klorerte eller bromerte produkt omættes med et trialkyl eller triarylfosfit eller fosfonat ved en temperatur på fra 100 til 150°C. Denne prosess lider under de samme mangler som den som er beskrevet i US-patent nr. 3.092.537.

Det er videre allerede foreslått å innarbeide sulfurert lignin i flammemotstandsdyktige preparater. En slik fremgangsmåte er beskrevet i US-patent nr. 3.464.921 ifølge hvilken kalsiumligninsulfonat kombineres med forskjellige andre stoffer slik som et proteinpulver, "magnesia usta levissima", talkumpulver,  $B_2O_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaHPO_4$ ,  $NaHCO_3$  og et hydrofobt middel. Funksjonen av ligninsulfonater i disse sammensetninger er antagelig av sekundær art.

## 130568

Ifølge oppfinnelsen er det overraskende funnet at bromert sulfuret lignin er høyst effektiv som flammehemmende middel. Derav følger at oppfinnelsen i sitt bredeste trekk består i en fremgangsmåte til flammesikring av brennbare materialer og den består i at det i disse materialer innarbeides et bromert sulfuret lignin.

Helst velges den mengde av bromert sulfuret lignin som innarbeides i nevnte brennbare materiale slik at minst 3 vekt% brom er tilstede i det ferdige flammesikre produkt.

Det brennbare materiale kan belegges eller dynkes med en vandig oppslemming eller en alkalisk oppløsning av bromert sulfuret lignin, hvoretter det tørkes.

Ifølge oppfinnelsen er det videre overraskende funnet at bromert sulfuret lignin kan kombineres med en bindemiddelsammensetning, f.eks. urea-formaldehyd eller fenol-formaldehyd forpolymerisat for å oppnå et ikke brennbart bindemiddelpreparat. Bindeevnen og ikke-brennbarhetsegenskapen for sammensetningen er basert på den hittil ukjente egenskap ved bromert sulfuret lignin med henblikk på kopolymeriseringen med bindemiddelsammensetninger slik som forpolymerisert ureaformaldehyd eller fenolformaldehyd for å oppnå et stabilt interpolymer med ikke-brennbarhetsegenskaper. En slik kopolymerisering skyldes antagelig de fenoliske grupper i lignindelen.

Således omfatter oppfinnelsen videre å gjøre bindemiddelsammensetninger som inneholder et forpolymerisat og et bromert sulfuret lignin ikke-brennbar. Eksempler på forpolymerisater er ureaformaldehyd og fenol-formaldehyd forpolymerisater.

De ovenfor angitte bindemiddelpreparater kan benyttes til fremstilling av forskjellige bundne artikler av ønsket form og størrelse fra partikkelformig materiale slik som fibre, flis, granulater, sagmugg og lignende. Eksempler på slike gjenstander er partikkel eller flisplater, fiberplater og lignende. Slike gjenstander vil heretter enkelt kalles "bundede gjenstander".

Oppfinnelsen frembringer således en fremgangsmåte til fremstilling av bundede gjenstander, og den omfatter blanding av partikkelformig eller fibermateriale med en bindemiddelsammensetning bestående av et forpolymerisat og et bromert sulfuret lignin samt pressing av blandingen. Hvis ønskelig kan blandingen oppvarmes under pressingen selv om dette i mange tilfeller ikke er nødvendig. Videre er heller ikke polymeriseringsakselleratorer i mange tilfeller nødvendig. Eksempler på forpolymerisater er urea-formaldehyd og fenol-formaldehyd-forpolymerisater.

# 130568

Bromert ligninsulfonat og bromert kraftlignin oppnås ved bromering av ligninsulfonat og kraftlignin. Bromeringen kan gjennomføres ved molekylært brom eller med nascerende brom oppnådd fra oksydasjon fra en bromidoppløsning hvori ligninsulfonat er dispergert. Oksydasjonen av brom-ion til elementært brom kan gjennomføres kjemisk, f.eks. med klor, eller elektrokjemisk.

Nedenfor følger eksempler på fremstilling av bromert ligninsulfonat og bromert kraftlignin til bruk ifølge oppfinnelsen.

## Eksempel 1.

Ligninsulfonat eller kraftlignin suspenderes i vann slik at det utgjør en oppslemming med en konsentrasjon på 25 vekt%, og brom tilsettes gradvis. Etter hvert som brom tilsettes forsvinner den temporære farging av vannet som var forårsaket av det tilsatte brom på grunn av bromforbruket. Reaksjonen er avsluttet når brom forblir uforbrukt i oppløsningen. Dette kan bestemmes ved en hvilken som helst hensiktsmessig fremgangsmåte. Etter ferdig reaksjon filteres det bromerte ligninsulfonat eller det bromerte kraftlignin av og tørkes ved en temperatur under  $100^{\circ}\text{C}$  og males deretter.

Moderluten inneholder HBr som er dannet i løpet av reaksjonen og hvis ønskelig kan dette opparbeides for gjenvinning av brom.

## Eksempel 2.

Fremgangsmåten i eksempel 1 gjentas, imidlertid kun med den halve mengde brom. Deretter ble gassformig klor boblet gjennom oppslemmingen hvorved det bromid som stammet fra HBr som var dannet i den første del av reaksjonen oksyderes og dette bromerte ytterligere ligninsulfonattet eller kraftligninet.

I begge de to ovenfor angitte eksempler er det istedenfor rent vann til oppslemming av ligninsulfonattet eller kraftligninutgangsstoffet mulig å benytte en elektrolytt-oppløsning slik som f.eks. en 15%-ig NaCl-oppløsning, en spill-HBr-oppløsning eller lignende. Bruken av disse oppløsninger kan være fordelaktig idet tapet av elementært brom reduseres.

I det følgende skal oppfinnelsen beskrives mere spesielt under henvisning til bromert ligninsulfonat kalt "Orzan M3", og bromert kraftlignin kalt "Indulin 430", "Indulin 450a" og "Indulin 450b".

"Orzan M3" er et bromert ligninsulfonat oppnådd ved bromering med flytende brom av en 30%-ig oppslemming av "Orzan AH-3" i 1N  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oppløsning. "Orzan AH-3" er et kommersielt oppnåelig

## 130568

ligninsulfonatprodukt.

"Indulin 430" er et bromert kraftlignin oppnådd ved bromering ved flytende brom og en 30%-ig oppløsning av "Indulin AT" i en sur oppløsning inneholdende 13,6 vekt% HBr og 6,7% HCl. "Indulin AT" er et kommersielt oppnåelig kraftlignin.

"Indulin 450a" er et bromert kraftlignin oppnådd ved bromering med flytende brom av en 30%-ig oppslemming av "Indulin AT" (se ovenfor) i vann.

"Indulin 450-" er oppnådd ved å holde "Indulin 450a" i en dessikator inneholdende  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Egenskapene for de ovenfor angitte produkter er oppsummert i den følgende tabell 1. I denne tabell og senere i beskrivelsen benyttes uttrykket "B.S.L." for bromert sulfurert lignin.

Tabell I.

Type B.S.L.	Totalt brom %	Oppløselig bromid %	pH (0,1 g/50 ml $\text{H}_2\text{O}$ )
"Orzan M3"	38,0	16,4	2,4
"Indulin 430"	34,3	2,2	3,2
"Indulin 450a"	33,0	2,4	3,2
"Indulin 450b"	33,0	2,4	8,2

Slik som nevnt er det i forbindelse med foreliggende oppfinnelse oppdaget at bromert sulfurert lignin lett kopolymeriserer med urea-formaldehyd forpolymerisat slik at det oppnås et flammemotstandsdyktig produkt. Overraskende skjer en slik kopolymerisering lettere enn hvis nevnte urea-formaldehydforpolymerisat ble herdet alene. Dette fremgår av den følgende tabell II.

130568

TABELL II

Innflytelsen av B.S.L. på tiden for polymerisering  
av urea-formaldehyd.

Type B.S.L.	Mengde B.S.L. %	Mengde urea-formaldehyd	Aksellerator %	Polymeriserings-tid	Bemerkninger
-	-	100	3	3 min 180°	Ingen polymerisering ved romtemperatur
"Orzan AH-3" ikke-bromert	10	90	3	3 dager	Reaksjonen er eksoterm
"Orzan M3"	10	90	3	1 min	
"Orzan M3"	10	90	-	3 min	
"Indulin 430"	10	90	-	3 timer	
"Indulin 450a"	10	90	-	5 timer	
"Indulin 430"	50	50	3	4 min	
"Indulin 430"	50	50	-	5 min	
"Indulin 450a"	50	50	-	4,5 min	
"Indulin 450a"	30	70	-	10 min	pH = 3,2
"Indulin 450b"	30	70	-	noen dager	pH = 8,2

Fra den ovenfor angitte tabell fremgår følgende:

1. B.S.L. aksellererer polymeriseringen av urea-formaldehyd og eliminerer behovet for bruken av ytterligere oppvarming på grunn av reaksjonens eksoterme karakter.
2. B.S.L. muliggjør å gjennomføre polymeriseringen uten behov for en aksellerator. Vanligvis benyttes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og/eller  $\text{NH}_4\text{OH}$  som akselleratorer ved herding av urea-formaldehyd forpolymerisator.
3. Det er mulig å regulere polymeriseringshastigheten etter behov ved å justere pH verdien av B.S.L. (sammenlikn de to siste poster i tabellen).

B.S.L. aksellerer også polymeriseringsgraden av fenol-formaldehydforpolymerisater selv om virkningen er mindre utpreget enn når det gjelder urea-formaldehyd-forpolymerisater. Dette fremgår av tabell III nedenfor.

Tabell III.

Type B.S.L.	Mengde B.S.L. %	Mengde fenol formaldehyd %	Aksellerator %	Polymeriseringstid ved 180°C (min.)	Bemerkninger
-	-	100	3	36	Ingen polymerisering inntrådte ved romtemperatur
"Orzan M3"	5	95	3	21	
"Orzan M3"	7,5	92,5	3	18	Ingen polymerisering inntrådte ved romtemperatur
"Orzan M3"	10	90	3	14	

B.S.L. alene, urea-formaldehyd-B.S.L. interpolymere og fenol-formaldehyd-B.S.L. interforpolymere, hvilke interpolymere er oppnådd fra de tilsvarende forpolymerisat-sammensetninger som er vist ovenfor, gir brennbare materialer slik som tre, papir, tekstiler, bundede gjenstander, (slik som definert tidligere) og mange andre en høy grad av flammemotstandsevne. Dette demonstreres ved følgende forsøk:

I et forsøksett ble kommersielle partikkelplater (heretter kalt "Ashkelon"-partikkelplater) belagt og dynket med vandig B.S.L. oppslemming.

I et annet forsøksett ble blandinger inneholdende urea-formaldehyd, treflis og B.S.L. fremstillet. En laboratoriepresse med et areal på 1 cm<sup>2</sup> ble benyttet for å fremstille produktet med et trykk på 350 - 700 kg/cm<sup>2</sup>. Produktet ble i hvert forsøk prøvet for å sammenligne avbrennings- og hårdhetsegenskapene med en ikke-behandlet "Ashkelon"-partikkelplate.

**130568**

Gjenstandene for disse forsök og de oppnådde resultater er anført i den følgende tabell IV, hvor U.F. står for urea-formaldehyd. Forsökene ble gjentatt med "Orzan M3", "Indulin 430" og "Indulin 450a" og resultatene av avbrnnings og hårdhetspröven er angitt som gjennomsnittsverdier for forsökene. B.S.L. i tabell IV henviser således til en hvilken som helst av de ovenfor angitte bromerte sulfurerte ligniner.



TABELL IV

Avbrennings- og hårdhetsprøver for partikkelplater inneholdende B.S.L.

Type materiale	Sammensetning	Benyttet produksjons-temperatur	Trykk kg/cm <sup>2</sup>	Avbrenning ASTM prøve sekunder	HÅRDHETS-prøve Barcol (935)	Bemerkninger
"Ashkelon" partikkelplater	25% U.F. 3% akcellerator <sup>xv</sup> 72% treflis	180°	700	8-34	45-50	Fortsetter intern brenning 3 min
"Ashkelon" partikkelplater belagt med B.S.L. oppslemming	"	180°	700	2		Spør av intern avbrenning
"Ashkelon"-partikkelplater svellet i en B.S.L. oppslemming	"	180°	700	0		Ingen intern avbrenning
Laboratorie partikkelplater	15% U.F. 15% B.S.L. 70% treflis	romtemp.	350	0	50-60	Ingen intern avbrenning
Laboratorie partikkelplater	15% U.F. 15% B.S.L. 70% treflis	romtemp.	350	0	55-60	Ingen intern avbrenning

XV

en bufferoppløsning av pH 8.8 inneholdende NH<sub>4</sub>Cl og NH<sub>4</sub>OH

130568

130568

TABELL IV fortsettelse

Type materiale	Sammensetning	Benyttet produksjons- temperatur	Trykk <sup>2</sup> kg/cm <sup>2</sup>	Avbrenning ASTM prøve sekunder	Hårdhets- prøve Barcol (935)	Bemerkninger
Laboratorie partikkelplater	15% U.F. 15% B.S.L. 70% treflis	rom temp.	350	0	35-60	Ingen intern avbrenning
Laboratorie partikkelplater	12% U.F. 10% B.S.L. 78% treflis	rom temp.	350	1-2	40-48	Ingen intern avbrenning
Laboratorie partikkelplater	15% U.F. 10% B.S.L. 75% treflis	rom temp.	350	0,8-2		Ingen intern avbrenning
Laboratorie partikkelplater	15% U.F. 15% B.S.L. 70% treflis	rom temp.	700	0	40-60	Ingen intern avbrenning

**130568**

De vertikale avbrenningsprøver ble gjennomført etter "ASTM D 16-92-59 T standard". Etter en tenningstid på 3,0 sekunder ble flammen fjernet og varigheten av fortsatt flamme i materialet ble notert.

I et ytterligere forsøk ble lettvektplater impregnert ved dypping ved bruk av en 9,3 vekt%-ig oppløsning av "Indulin 450a" og "Orzan M3" i 1 NaOH. Avbrenningsforsøkene ble gjennomført på original og på den impregnerte lettvekts-papplate ifølge den standard brennbarhetsprøvemetode som er angitt i "ASTM D 777-46". Det ble oppnådd følgende resultater:

Tabell V.

Materiale	B.S.L. i oppløsning	Avbrenningsprøve ASTM sekunder	Bemerkninger
Original papplate	-	20	Totalt forbrukt
Impregnert	"Indulin 450a"	0	Gjennomsnittlig 9 mm ble lett avbrent
Impregnert papplate	"Orzan M3"	0	Gjennomsnittlig 11 mm ble lett avbrent.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til å gjøre brennbart materiale ikke-brennbart, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i materialet innarbeides et bromert sulfurert lignin.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor en bundet gjenstand fremstilles fra partikkelformig eller fiberholdig brennbart materiale, k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikkelformige materiale blandes med en bindemiddelsammensetning omfattende et forpolymerisat og et bromert sulfurert lignin hvoretter blandingen pressherdes.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som forpolymerisat anvendes et urea-formaldehyd-forpolymerisat.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som forpolymerisat anvendes et fenol-formaldehyd-forpolymerisat.

**130568**

5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at bromert sulfurert lignin innarbeides i en slik mengde at minst 3 vekt% brom er tilstede i det ferdige flammemotstandsdyktige produkt.

(56) Anførte publikasjoner: Ingen.