

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 118878

Int. Cl. C 08 g 37/08 kl. 39b⁵-37/08

Patentsøknad nr. 170.967 Inngitt 13.XII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 14.VI 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 23.II 1970

Prioritet begjært fra: -

Norsk Sprængstofindustri A/S,
Tollbugt. 22, Oslo 1.

Oppfinner: Sivert Hovd,
Flåttenlia, Porsgrunn.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Stabil fenolformaldehydharpiks-
oppløsning for fremstilling av
brannsikre laminater.

Denne oppfinnelse angår fenolformaldehydharpiksopp-
løsninger som er særlig egnet til fremstilling av brannsikre
laminater og som har god lagringsstabilitet.

Det har lenge vært kjent å impregnere tekstiler, papir
og lignende med brannhemmende midler for å gjøre disse materialer
mindre brannfarlige. Blant de mest anvendte brannhemmende midler
er uorganiske fosfater og ammoniumhalogenider, særlig ammonium-
bromid. Uorganiske fosfater, og tildels også organiske fosfater,
har vært anvendt i store mengder for også å hindre efterglød-
ning i det impregnerte materiale. Det er også kjent at ved å an-
vende kombinasjoner av fosfater og ammoniumbromid oppnår man en

118878

gunstig kombinert virkning med hensyn til brannhemmende og glødehemmende effekt, idet virkningen av blandingen av de to stoffer forener de gunstige virkninger stoffene har hver for seg. Ved impregnering av materialer med alle de ovenfor omtalte midler, er materialet ført gjennom en vandig oppløsning av middelet eller midlene, og derefter tørket.

I de senere år er de såkalte høytrykkslaminater, dvs. impregnerert kraftpapir sammenpresset med et dekkskikt på den ene eller begge overflater, blitt meget aktuelle for diverse formål, for eksempel innredning og møbler.

Disse laminater er relativt brennbare, og for spesielle anvendelser, for eksempel ved bruk i skip, er det stillet opp strenge krav til redusert brennbarhet og til liten røkutvikling for overflatematerialer, og som et resultat herav må slike høytrykkslaminater tilføres brannhemmende midler. Hvis man forsøker å oppløse de vanligste uorganiske fosfater og eventuelt andre brannhemmende salter, for eksempel ammoniumbromid, i den alkoholiske oppløsning av fenolformaldehydharpiks, som anvendes som bindemiddel ved laminatfremstillingen, får man en utfelling av harpiks eller salter lenge før de nødvendige konsentrasjoner er nådd. Kraftpapiret impregneres derfor først med en vandig oppløsning av ett eller flere brannhemmende midler, vanligvis uorganiske salter, hvorefter papiret tørkes og så impregneres med en oppløsning av fenolformaldehydharpiks i vandig alkohol.

Denne konvensjonelle to-trinns impregnering er komplisert og dyr, og ulempene ved de vanlige to-trinns prosesser for fremstilling av laminater har ført til mange forsøk på ett-trinns prosesser, og et slikt forsøk er beskrevet i britisk patent nr. 989.140, hvor det for første gang anvendes et fosfat som er oppløselig i harpiksoppløsningen, nemlig et fosfat av et organisk amin. Denne prosess betyr utvilsomt et fremskritt, men impregnering med fosfat alene betinger store mengder, for eksempel ca. 20 vektprosent, for å tilfredsstille kravene til brann- og glødehemmende virkning, og bruken av så store mengder fosfat er kostbart og medfører dessuten sprøhet og tendens til delaminering i det ferdige laminat.

Fra U.S. patent nr. 2,415.113 er det kjent å anvende blandinger av ammoniumbromid og alkylsubstituerte diammoniumfosfater sammen med tiourinstoff i vandige oppløsninger for impregnering av tekstiler og andre cellulosematerialer for å

gjøre disse brannsikre. I henhold til patentet anvendes tio-urinstoff som primær brannhemmende bestanddel, og det nevnes intet om fremstilling av laminater eller de oppløselighets- og stabilitetsproblemer som man har ved laminatfremstilling og som søkes løst i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Vi har utført forsøk for å undersøke nærmere virkningen av ammoniumbromid og ammoniummetylfosfater (og delvis også andre ammoniumalkylfosfater) som brannhemmende bestanddeler i laminater. Forsøkene ble utført på følgende måte:

I et kubisk prøvekammer ble 3 vegger og taket belagt med laminatet under prøvning. På den fjerde veggen var det montert en propanbrenner, som under forsøket brant med en fast mengde propan tilført pr. minutt, på samme vegg over brenneren var det et utløp som førte til en cyclon hvor partikler ble utskilt, og i røret som førte videre ut fra cyclonen, var det montert apparatur for måling av temperatur og lystransmisjon for undersøkelse av henholdsvis røktemperatur og røkutvikling.

Det ble funnet at ammoniumbromid hadde en bedre reducerende virkning på røktemperaturen (som er et tegn på brannhemmende virkning) enn ammoniummetylfosfater, mens det motsatte var tilfelle for røkutviklingen. Bruk av ammoniumbromid alene vil derfor medføre at man må anvende uforholdsmessig store mengder for å få en tilfredsstillende lav røkutvikling, mens bruk av ammoniummetylfosfater (eller andre uorganiske eller organiske fosfater) alene medfører at man må anvende uforholdsmessig store mengder for å få en tilfredsstillende brannhemmende virkning. Dette bekrefter også nødvendigheten av å anvende de store mengder fosfat som benyttes i henhold til ovennevnte britiske patent, idet det kun er selve fosfatgruppen i det anvendte brannhemmende fosfat som utøver noen brannhemmende virkning.

Vi har nu overraskende funnet at det er mulig å utnytte den gunstige kombinerte effekt av disse to i og for seg kjente typer brannhemmende midler ved en ett-trinns prosess for fremstilling av laminater, hvilken gunstige kombinerte effekt består i at moderate mengder av begge de to typer brannhemmende midler i kombinasjon gir både en tilfredsstillende brannhemmende virkning og tilfredsstillende lav røkutvikling hos laminater fremstilt med harpiksoppløsninger inneholdende disse. Dette oppnåes ved at det som oppløsningsmiddel for de brannhemmende bestanddeler og harpiksen anvendes en alkohol-vann-blanding med

et særlig avpasset forhold mellom alkohol og vann. I dette avpassede miljø er det ikke bare mulig å få inn de ønskede brannhemmende bestanddeler, men også den nødvendige mengde harpiks. Herved oppnåes ikke bare en utnyttelse av den fordelaktige kombinerte virkning av de to brannhemmende stoffer, men fenolformaldehydharpiks-oppløsningen med de brannhemmende bestanddeler har en lagringsstabilitet på flere måneder, hvilket langt overstiger det som hittil har vært kjent for harpiksoppløsninger med brannhemmende tilsetninger.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes således en brannhemmende, lagringsstabil fenolformaldehydharpiks-oppløsning som er særlig egnet for ett-trinns impregnering av kraftpapir for fremstilling av laminater, og harpiksoppløsningen karakteriseres ved at den består av:

a) 35-50 vektprosent fenolformaldehydharpiks,
b) 30-62 vektprosent C_{1-4} alkanol og vann i et vektforhold alkanol/vann på minst 0,60, fortrinnsvis mellom 0,85 og 2, og som synergistisk virkende, i og for seg kjente brannhemmende midler:

c) 1-10 vektprosent C_{1-4} alkylfosfater og/eller ammoniumsalter derav, samt

d) 2-10 vektprosent ammoniumbromid.

Angitte vektprosent er regnet som tørrstoff på total oppløsning av harpiks + brannhemmende stoffer.

Hvis man går høyere enn 50 vektprosent harpiks (tørr vekt) blir stabiliteten av harpiksoppløsningen for dårlig til langvarig oppbevaring, og går man lavere enn 35 vektprosent, får man en oppløsning som inneholder for lite harpiks til å gi tilfredsstillende laminater.

Eksempel

En oppløsning A ble fremstilt av 450 g av en fenolformaldehydharpiks-oppløsning og 150 g etanol. Fenolformaldehydharpiks-oppløsningen består av ca. 65 vektprosent alkali-katalysert fenolformaldehydharpiks med et molforhold formaldehyd/fenol på 1,44, 17 vektprosent vann, 11 vektprosent etanol og 7 vektprosent fri formaldehyd og fenol, slik at 450 g derav inneholder ca. 295 g harpiks, 75 g vann, 50 g etanol og 30 g uomsatt formaldehyd og fenol. En oppløsning B ble fremstilt av 44 g ammoniumbromid, 41 g vandige ammoniummetylfosfater (bestående av ca. 65 vektprosent ammoniummetylfosfater og 35 vektprosent

vann, dvs. henholdsvis ca. 27 og 14 g) og 60 g vann.

De to blandinger A og B ble blandet omhyggelig og justert til en pH-verdi på ca. 5,2 ved hjelp av 25 %ig ammoniakk. Den resulterende blanding hadde således et innhold av ammoniummetylfosfater på ca. 3,5 % og av ammoniumbromid på ca. 6 vektprosent, og et etanol/vann-forhold på ca. 1,3. Blandingen var homogen og forble fullstendig klar i mer enn 4 måneder ved romtemperatur. Laminater fremstilt ved hjelp av denne blanding tilfredsstilte med meget god margin de krav som stilles for flammespredning og røktutvikling av det Norske Veritas for overflatematerialer til bruk i korridorer og trappeoppganger.

Istedenfor ammoniummetylfosfater kan man også anvende ammoniumetyl-, -propyl- og butylfosfater, men ettersom ammoniummetylfosfater inneholder mest av den aktive fosfatgruppe pr. vektenhet og dessuten gir de mest stabile oppløsninger, foretrekkes disse. De rene C_{1-4} alkylfosfater kan også anvendes, selv om stabiliteten av oppløsningene inneholdende disse ikke vil være så god som for oppløsninger inneholdende ammoniummetylfosfater.

P a t e n t k r a v :

1. Fenolformaldehydharpiksolpløsning som er særlig egnet for ett-trinns impregnering av kraftpapir for fremstilling av brannsikre laminater og som har god lagringsstabilitet, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av:
 - a) 35-50 vektprosent fenolformaldehydharpiks,
 - b) 30-62 vektprosent C_{1-4} alkanol og vann i et vektforhold alkanol/vann på minst 0,60, fortrinnsvis mellom 0,85 og 2, og som synergistisk virkende, i og for seg kjente brannhemmende midler:
 - c) 1-10 vektprosent C_{1-4} alkylfosfater og/eller ammoniumsalter derav, samt
 - d) 2-10 vektprosent ammoniumbromid.
2. Harpiksolpløsning som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den som fosfater inneholder ammoniummetylfosfater.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.415.113