



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300855

(13) B1

(51) Int Cl⁶ D 06 M 13/325, 13/44

Patentstyret

| | | | |
|-------------------|----------|--------------------------------------|-----------------------|
| (21) Søknadsnr | 933760 | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | |
| (22) Inng. dag | 19.10.93 | (85) Videreføringsdag | |
| (24) Løpedag | 19.10.93 | (30) Prioritet | 22.10.92, GB, 9222190 |
| (41) Alm. tilgj. | 25.04.94 | | |
| (45) Meddelt dato | 04.08.97 | | |

| | |
|------------------|--|
| (73) Patenthaver | Albright & Wilson UK Ltd, P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands B68 0NN, England, GB |
| (72) Oppfinner | Xiao Ping Lei, Selly Oak, Birmingham, England, GB David William Speake, Halesowen, West Midlands, England, GB Mohsen Zakikhani, Kidderminster, Worcestershire, England, GB |
| (74) Fullmektig | Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO |

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for å behandle stoffer for å gjøre dem flammeretarderende og vannresistente**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

I en fremgangsmåte for flammeretarderende behandling av stoffer ved impregnering med et kondensat av et tetrakis(hydroksyorgano)fosfo-niumssalt og for eksempel urea, øker tilsetningen av ett eller flere protonerte og nøytraliserte aminer til impregneringsoppløsningen effektiviteten av fiksering av fosfoniumsaltet i fibrene, forbedrer gjenfordeling i systemet og fører til forbedrede flammeretarderende egenskaper og vannresistensegenskaper.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret fremgangsmåte for å behandle stoff for å tilveiebringe flammeretarderende og vannresistente egenskaper i disse.

5 En kjent fremgangsmåte for å gjøre stoff innbefattende celluloseformige (f.eks. bomull-) fibrer, flammeretarderende består i impregnering av stoffer med en vandig oppløsning av en poly(hydroksyorgano)fosfoniumforbindelse, f.eks. et tetrakis(hydroksyorgano)fosfoniumsalt. Alternativt kan
10 poly(hydroksyorgano)fosfoniumforbindelsen innbefatte et kondensat med en nitrogenholdig forbindelse, så som urea. Etter impregnering tørkes stoffet og herdes deretter med ammoniakk for å fremstille en herdet, vannoppløselig polymer som fikseres mekanisk i fibre av stoffet. Etter herding
15 oksyderes polymeren for å omdanne treverdige fosfor til femverdige fosfor og stoffet vaskes og tørkes. Stoff behandlet ved den nevnte prosessen og bekledninger fremstilt fra slike behandlede stoff selges under varemerket "PROBAN" tilhørende Albright & Wilson Limited.

20 Det er nå funnet at tilsats av ett eller flere protonerte og nøytraliserte aminer til impregneringsoppløsningen øker effektiviteten av fikseringen av fosfoniumforbindelsen i fibre, forbedrer jevn fordeling av fosfoniumforbindelsen i systemet og fører til forbedrede flammeretarderende og
25 vannresistente egenskaper.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for å behandle av stoffer for å tilveiebringe
30 flammeretarderende og vannresistente egenskaper deri, hvor fremgangsmåten innbefatter impregnering av stoffet med en vandig oppløsning innbefattende et forkondensat av en tetrakis(hydroksyalkyl)fosfoniumforbindelse med urea, tørking av det impregnerte stoffet, herding av det tørkede stoffet
35 med gassformig ammoniakk og oksydasjon av det herdete stoffet med hydrogenperoksyd, kjennetegnet ved at det til impregneringsoppløsningen tilsettes ett eller flere primære,

sekundære eller tertiære alifatiske aminer inneholdende fra 12 til 20 karbonatomer, hvor aminene er protonert og nøytralisert før tilsetningen.

5 Konsentrasjonen av protonert og nøytralisert amin i impregneringsoppløsningen er hensiktsmessig i området 0,05 til 3 vekt-%, fortrinnsvis i området 0,1 til 1 vekt-%, spesielt ca. 0,3 vekt-%.

10 I en foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse består det protonerte og nøytraliserte aminet i det vesentlige av n-oktadecylamin.

I en alternativ utførelse av foreliggende oppfinnelse 15 innbefatter det protonerte og nøytraliserte aminet en blanding av primære alifatiske aminer inneholdende fra 16 til 18 karbonatomer.

Hensiktsmessig er poly(hydroksyalkyl)fosfoniumforbindelsen 20 en tetrakis(hydroksyalkyl)fosfonium (heretter betegnet THP) forbindelse, f.eks. et [THP]⁺-salt.

Aminene protoneres og nøytraliseres ifølge foreliggende oppfinnelse ved hjelp av en svak organisk syre, f.eks. 25 eddiksyre. Det protonerte og nøytraliserte aminet kan derfor bestå hovedsakelig av oktadecylaminacetat.

Hensiktsmessig kan aminene anvendes i en allerede protonert og nøytralisert tilstand.

30 Alternativt kan aminene enkelt blandes med tilstrekkelig eddiksyre til å oppnå protonering og nøytralisering, og de derved behandlede aminene tilsettes til impregneringsoppløsningen.

35 Foreliggende oppfinnelse skal, som eksempel, illustreres som følger:

D: 90 %

Stoffene ble deretter tørket ved 120°C og holdt over natten ved romtemperatur for å oppnå et fuktighetsinnhold i området 4 til 8 %, fortrinnsvis 5 til 8 %.

De tørkede stoffene ble herdet med gassformig ammoniakk for å herde forkondensatet i fibrene av stoffet, etterfulgt av oksydasjon med hydrogenperoksyd, vasking og tørking.

TABELL I (nedenfor) viser resultatene av undersøkelse med henblikk på flammeretarderende egenskaper ifølge DIN 66083 s-b:

TABELL I

| Prøve kode | Forsøksretning | Antennelses-tid (sek.) | Etterflamme (sek.) | Etterglødning (sek.) | Forkullings-lengde (mm) | |
|------------|----------------|------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|-----|
| 20 | A | varp | 3 | 0 | 0 | 7 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 125 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 6 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 75 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| 25 | | 15 | 0 | 0 | - | |
| | | | | | | |
| 30 | veft | 3 | 0 | 0 | 7 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 87 | |
| | | 3 | 0 | 0 | 8 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 | |
| | | 3 | 0 | 0 | 7 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 | |

TABELL I fortsatt

| | Prøve kode | Forsøks- retning | Antennelses- tid (sek.) | Etterflamme (sek.) | Etterglødning (sek.) | Forkullings- lengde (mm) |
|----|---------------|---------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 5 | B | varp | 3 | 0 | 0 | 20 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 110 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 13 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 103 |
| 10 | | | 3 | 5 | 0 | 70 |
| | | 15 | - | - | - | |
| | | veft | 3 | 0 | 0 | 12 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 95 |
| 15 | | | 3 | 0 | 0 | 15 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 82 |
| | 3 | | 0 | 0 | 20 | |
| | 15 | 0 | 0 | 103 | | |
| 20 | C | varp | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 112 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 88 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| 25 | | 15 | 0 | 0 | 100 | |
| | | veft | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 86 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| 30 | | | 15 | 0 | 0 | 98 |
| | 3 | | 0 | 0 | 5 | |
| | 15 | 0 | 0 | 71 | | |

TABELL I fortsatt

| | Prøve- kode | Forsøks- retning | Antennelses- tid (sek.) | Etterflamme (sek.) | Etterglødning (sek.) | Forkullings- lengde (mm) |
|----|----------------|---------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 5 | D | varp | 3 | 0 | 0 | 15 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 76 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 70 |
| 10 | | | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 75 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 70 |
| 15 | | veft | 3 | 0 | 0 | 15 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 67 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 7 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 74 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 20 |
| 20 | | | 15 | 0 | 0 | 75 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 10 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 74 |

25 TABELL II (nedenfor) viser resultatene av undersøkelse med
 henblikk på flammeretarderende egenskaper i henhold til NFG
 07-184 pg BS 6249.

30

35

TABELL II

| 5 | Prøve- kode | NFP 07-184 | | -----BS 6249----- | | |
|----|----------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| | | (skadet areal) cm ² | (forkullings- lengde) mm | Etterflamme (sek.) | Etterglødning (sek.) | |
| | A | varp | 25 | 50 | 0 | 0 |
| | | veft | 26 | 50 | 0 | 0 |
| 10 | B | varp | 35 | 82 | 0 | 0 |
| | | veft | 31 | 62 | 0 | 0 |
| | C | varp | 36 | 40 | 0 | 0 |
| 15 | | veft | 33 | 50 | 0 | 0 |
| | D | varp | 29 | 64 | 0 | 0 |
| | | veft | 24 | 53 | 0 | 0 |

20 Resultatene av bestemmelsen av fosfor- og nitrogeninnhold av stoffene etter 40 vaskesykluser ved 93°C er vist i TABELL III (nedenfor).

TABELL III

| 25 | Additiv faststoff* (%) | Etter NH ₃ -herding | | Som fremstilt | | Etter vasking | |
|----|------------------------------|--------------------------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | | P% | N% | P% | N% | P% | N% |
| | A: 0 (kontroll) | 3,66 | 3,92 | 2,87 | 2,64 | 2,50 | 2,40 |
| 30 | 0,3 | 3,61 | 3,96 | 3,46 | 2,23 | 3,33 | 3,01 |
| | B: 0 (kontroll) | 3,96 | 4,08 | 3,15 | 2,97 | 2,82 | 2,60 |
| | 0,3 | 3,68 | 4,29 | 3,63 | 3,37 | 3,24 | 2,89 |
| | C: 0 (kontroll) | 3,33 | 3,40 | 3,09 | 2,75 | 2,89 | 2,51 |
| | 0,3 | 3,42 | 3,98 | 3,33 | 3,14 | 3,12 | 2,87 |
| 35 | D: 0 (kontroll) | 3,21 | 3,89 | 2,94 | 2,94 | 2,74 | 2,51 |
| | 0,3 | 3,41 | 4,40 | 3,31 | 3,28 | 3,00 | 2,84 |

* oktadecylaminacetat

Vannresistensen av stoff behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse ble bestemt, og resultatene er vist i TABELL IV nedenfor:

TABELL IV

| Prøve | Vannresistens (cm vann) |
|---|----------------------------|
| Ubehandlet stoff (kontroll I) | 4 |
| Behandling uten protonert amin (kontroll II) | 5 |
| Behandling med protonert amin | 16 |

Stoffet anvendt i de foregående forsøkene var prøve-kode C (se ovenfor).

I et annet eksempel ble følgende stoff behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse:

Prøve-kode C (som beskrevet ovenfor).

Prøve-kode E Et twillstoff innbefattende 60 % bomulls-fibrer og 40 % polyesterfibrer og med en vekt på 240 g/m².

Stoffene ble impregnert med en vandig oppløsning inneholdende følgende vektprosent av et forkondensat av tetrakis-(hydroksymetyl)fosfoniumklorid og urea, sammen med protonerte og nøytraliserte aminer ifølge foreliggende oppfinnelse, hvor forholdet mellom fosfoniumklorid og urea i kondensatet var 2:1 molar:

C: 40,95 vekt-%
E: 37,05 vekt-%.

5 De impregnerte stoffene ble presset til et våtopptak i følgende områder, basert på den opprinnelige vekten av stoffet:

10 C: 77 %
E: 99 %.

Stoffene ble deretter tørket ved 120°C for å oppnå et fuktighetsinnhold i stoffet på mellom 14-18 %.

15 De tørkede stoffene ble herdet med gassformig ammoniakk på følgende måte:

C1: I ett trinn
C2: I to trinn, ett etter det andre
20 E1: I ett trinn
E2: I to trinn, ett etter det andre

Dette ble etterfulgt av oksydasjon med hydrogenperoksyd, vasking og tørking.

25 TABELL V (nedenfor) viser resultatene av undersøkelse med henblikk på flammeretarderende egenskaper i henhold til DIN 66083 s-b:

30

35

TABELL V

| Prøve- kode | Forsøks- retning | Antennelses- tid (sek.) | Etter- flamme (sek.) | Etter- glødning (sek.) | Forkullings- lengde (mm) | |
|----------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----|
| 5 | | | | | | |
| C1 | varp | 3 | 1 | 0 | 7 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 110 | |
| | | 3 | 1 | 0 | 9 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 70 | |
| | veft | 3 | 0 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 70 | |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 | |
| 10 | | | | | | |
| C2 | varp | 3 | 0 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 65 | |
| | | 3 | 1 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 60 | |
| | veft | 3 | 1 | 0 | 7 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 60 | |
| | | 3 | 1 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 55 | |
| | 15 | | | | | |
| | E1 | varp | 3 | 1 | 0 | 11 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 65 |
| | | | 3 | 2 | 0 | 11 |
| 15 | | | 0 | 0 | 70 | |
| veft | | 3 | 1 | 0 | 11 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 65 | |
| | | 3 | 0 | 0 | 8 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 | |
| 20 | | | | | | |
| E2 | | varp | 3 | 1 | 0 | 8 |
| | | | 15 | 0 | 0 | 65 |
| | | | 3 | 0 | 0 | 7 |
| | 15 | | 0 | 0 | 72 | |
| | veft | 3 | 0 | 0 | 5 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 70 | |
| | | 3 | 1 | 0 | 8 | |
| | | 15 | 0 | 0 | 85 | |
| | 30 | | | | | |
| | 35 | | | | | |

TABELL VI (nedenfor) viser resultatene av undersøkelse med henblikk på flammeretarderende egenskaper i henhold til NFG 07-184.

5 TABELL VI

| Prøve-kode | Forsøksretning | Skadet areal (cm ²) |
|------------|----------------|---------------------------------|
| 10 C1 | varp | 21 |
| | veft | 23 |
| C2 | varp | 21 |
| | veft | 22 |
| E1 | varp | 27 |
| | veft | 25 |
| 15 E2 | varp | 24 |
| | veft | 22 |

20 Resultatene av bestemmelser av fosfor- og nitrogeninnholdet for stoffene før og etter 40 vaskesykluser ved 90°C med et rensemiddel inneholdende 5 % perborat er vist i TABELL VII (nedenfor).

25 TABELL VII

| Prøve-kode | Etter NH ₃ -herding | | Som fremstilt | | Etter vasking | |
|------------|--------------------------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | P% | N% | P% | N% | P% | N% |
| C1 | 3,53 | 3,92 | 3,47 | 3,23 | 3,28 | 3,10 |
| 30 C2 | 3,52 | 4,42 | 3,53 | 3,39 | 3,53 | 3,43 |
| E1 | 4,01 | 4,68 | 3,66 | 3,44 | 3,65 | 3,59 |
| E2 | 3,98 | 5,00 | 3,86 | 3,70 | 3,85 | 3,76 |

35

I nok et eksempel ble stoffene, med kode C og E, belagt med standardblandingen og tørket ved 120°C til et fuktighetsinnhold for stoffet på mellom 9-12 %. Stoffene ble herdet med gassformig ammoniakk i ett trinn, etterfulgt av varmeharding ved 130°C. Stoffene ble deretter oksydert med hydrogenperoksyd, etterfulgt av vasking og tørking. (Prøve-koder ble betegnet som henholdsvis C3 og E3).

Stoffet med kode C) ble også behandlet under betingelsene ovenfor i store mengder i anlegget (prøve-kode CM).

TABELL VIII viser resultatene av undersøkelse av flammeretarderende egenskaper i henhold til DIN 66083.

TABELL VIII

| Prøve- kode | Forsøks- retning | Antennelses- tid (sek.) | Etter- flamme (sek.) | Etter- glødning (sek.) | Forkullings- lengde (mm) |
|----------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| C3 | varp | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 90 |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 95 |
| | veft | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 90 |
| CM | varp | 3 | 1 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 110 |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 76 |
| | veft | 3 | 1 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 1 | 50 |
| | | 3 | 1 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 1 | 55 |
| E3 | varp | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 70 |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 75 |
| | veft | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 70 |
| | | 3 | 0 | 0 | 5 |
| | | 15 | 0 | 0 | 98 |

TABELL IX (nedenfor) viser resultatene av testing med henblikk på flammeretarderende egenskaper i henhold til NFG 07-184.

5

TABELL IX

| Prøve-kode | Forsøksretning | Skadet areal (cm ²) |
|------------|----------------|---------------------------------|
| C3 | varp | 28 |
| | veft | 26 |
| CM | varp | 27 |
| | veft | 25 |
| E3 | varp | 27 |
| | veft | 26 |

15

Resultatene av bestemmelse av fosfor- og nitrogeninnhold av stoffene etter 40 vaskesykluser ved 93°C er vist i TABELL X (nedenfor).

20

TABELL X

| Prøve-kode | Etter varme-herding | | Som fremstilt | | Etter vasking | |
|------------|---------------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | P% | N% | P% | N% | P% | N% |
| C3 | 3,82 | 4,04 | 3,54 | 3,21 | 3,31 | 2,91 |
| CM | 3,53 | 3,57 | 3,24 | 2,88 | 3,07 | 2,69 |
| E3 | 4,10 | 4,50 | 3,73 | 3,62 | 3,43 | 3,18 |

30

Stoff behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse kan hensiktsmessig bestå hovedsakelig av celluloseformige fibrer, f.eks. bomullsfibrer.

35

Alternativt kan stoffene innbefatte både celluloseformige og ikke-celluloseformige fibrer, f.eks. polyamidfibrer, akrylfibrer, aramidfibrer, polyesterfibrer eller polybenzimidazolfibrer.

5

Hensiktsmessig er maksimalinnholdet av ikke-celluloseformige fibrer i et slikt stoff 70 %, f.eks. kan stoffet innbefatte 60 % bomulls fibrer og 40 % polyesterfibrer.

10

Et egnet vektområde for stoffene behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse er fra 0,05 til 1,0 kg/m².

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for å behandle stoffer for å tilveiebringe
flammeretarderende og vannresistente egenskaper deri, hvor
fremgangsmåten innbefatter impregnering av stoffet med en
vandig oppløsning innbefattende et forkondensat av en
tetrakis(hydroksyalkyl)fosfoniumforbindelse med urea, tørking
10 av det impregnerte stoffet, herding av det tørkede stoffet
med gassformig ammoniakk og oksydasjon av det herdete stoffet
med hydrogenperoksyd, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det til impregneringsoppløsningen tilsettes ett
eller flere primære, sekundære eller tertiære alifatiske
aminer inneholdende fra 12 til 20 karbonatomer, hvor aminene
15 er protonert og nøytralisert før tilsetningen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at konsentrasjonen av det protonerte og nøytraliserte
20 aminet i oppløsningen ligger i området 0,05 til 3 vekt-%,
fortrinnsvis 0,1 til 1 vekt-% og spesielt er ca. 0,3 vekt-%.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t
25 s e r t v e d at det protonerte og nøytraliserte aminet
består hovedsakelig av n-oktadecylamin.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t
30 s e r t v e d at det protonerte og nøytraliserte aminet
innbefatter en blanding av primære alifatiske aminer
inneholdende fra 16 til 18 karbonatomer.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at poly(hydroksyalkyl)-
fosfoniumforbindelsen utgjøres av en tetrakis(hydroksyalkyl)-

fosfoniumforbindelse, f.eks. et tetrakis(hydroksymetyl)-fosfoniumsalt.

6.

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 aminene protoneres og nøytraliseres ved hjelp av én svak organisk syre, f.eks. eddiksyre.

10 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det protonerte og nøytraliserte aminet består hovedsakelig av oktadecylaminacetat.

15

20

25

30

35