RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 496 112**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 26561**

(54) **Mousse de silicone coupe-feu armée de fibres incombustibles.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 08 L 83/00; C 08 J 9/00; C 08 K 3/22, 7/04, 7/10 // E 06 B 5/16.**

(22) Date de dépôt ..... 15 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 18-6-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE EUROPEENNE DES PRODUITS REFRACTAIRES, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Pierre Remi et Jean-Henri Chatillon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

Le problème des matériaux coupe-feu (c'est-à-dire résistant au feu) prend une importance de plus en plus grande dans le monde moderne, notamment pour la protection des immeubles de haut niveau, des garages et parkings souterrains de grands volumes, mais également pour la protection des documents de toutes sortes : manuscrits, bandes magnétiques, etc..

On connaît un nombre important de produits coupe-feu :bétons de toutes sortes, enduits avec ou sans fibres minérales, nappes de fibres. La plupart de ces produits coupe-feu sont, soit rigides, soit déformables mais non élastiques. Or, pour de nombreuses applications on a besoin d'un produit à la fois coupe-feu,déformable et également élastique.

Ce dernier point est particulièrement important pour toutes les protections coupe-feu de pièces mobiles telles que joints de portes, passages de câbles, etc... Dans les matières réfractaires, on ne connaît aucun produit répondant à ces diverses spécifications réunies, notamment à celle de l'élasticité. Seule l'amiante répondait partiellement au critère d'élasticité, critère qui pouvait encore être renforcé par un faible ajout de résine organique.

Pour des raisons d'hygiène, l'emploi de l'amiante est maintenant condamné dans la plupart des pays industrialisés. Quant aux résines organiques,elles peuvent répondre au test d'élasticité, mais sont en général facilement combustibles.

Seules les mousses de silicones semblent apporter une solution acceptable en alliant dans certains cas, et sur de petites surfaces, une combustibilité lente à une bonne élasticité. C'est la raison pour laquelle elles sont parfois utilisées dans les constructions. Dans le cas de ces mousses de silicones, on joue sur l'effet de masse comme retardateur de combustion, sur des réactions endothermiques capables d'absorber des calories, et sur des additifs retardateurs de combustion, tels que, par exemple, le blanc de titane, le kieselguhr, ou des produits intumescents.

Les élastomères de silicone ont une bonne tenue dans les essais de matériaux coupe-feu comparativement à d'autres produits élastiques. Cette tenue résulte de la formation de silice qui rend le produit auto-extinguible.

Dans tous les cas, ces produits présentent néanmoins un grave inconvénient, à savoir que la rétraction causée par la chaleur provoque une fissuration en profondeur du produit. Cette fissuration rend possible l'action de l'oxygène au coeur des masses, avec pour résultat une propagation de la combustion et une avance encore assez rapide de la dégradation. On ne peut donc sans inconvénient utiliser ces produits en coupe-feu sur de grandes surfaces. Leur emploi reste surtout limité à des bouchages de passages de câbles et autres perforations à fermer.

La présente invention a pour but d'éviter ce phénomène de fissuration et d'accroître de façon notable la tenue au feu de ces produits, donc leur possibilité d'emploi, tout en conservant une parfaite élasticité.

Cette amélioration des propriétés coupe-feu est obtenue par l'incorporation de fibres incombustibles qui empêchent la fissuration de la masse élastique et évite, de ce fait même, la pénétration d'oxygène au sein du produit et, donc, la combustion des couches sous-jacentes.

On peut utiliser toutes fibres incombustibles à l'exclusion de l'amiante, obtenues soit par voie thermique (fusion et fibrage) soit par voie chimique (fibrage d'un sel minéral suivi d'une cuisson). Des fibres incombustibles utilisables sont, notamment, les fibres de verre, les laines de roches et les fibres céramiques réfractaires. On préfère les fibres céramiques réfractaires, en particulier les fibres d'alumine et les fibres dont la composition chimique en poids est la suivante : SiO_2 : 5% à 95%, Al_2O_3 : 5% à 95%, Fe_2O_3 + TiO_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O : jusqu'à 10%. Des fibres convenables sont disponibles dans le commerce sous les marques déposées : KERLANE, FIBERFAX, KAOWOOL, CERAFELT, SAFFIL et FIBRAL, entre autres. D'autres fibres céramiques réfractaires sont utiles aussi.

On dispose les fibres dans la masse de la composition de départ utilisée pour la préparation de la mousse à raison de 5% à 50% en poids, de préférence de 20% à 30%.

Comme composition de mousse de silicone, on peut utiliser toute composition donnant une mousse de silicone présentant déjà par elle-même des propriétés de résistance à la com-

bustion, l'incorporation des fibres incombustibles selon l'invention améliorant encore ces propriétés.

Avantageusement, mais de façon non limitative, le diamètre moyen des fibres va de 2 à 7 μm et leur longueur va de 10 à 500 μm.

Selon l'invention, on peut également incorporer en plus de la fibre une charge minérale très fine et de grande surface spécifique, de préférence supérieure à 25 m^2/g, telle qu'une argile kaolinitique, une bentonite, de l'alumine active ou autre matière minérale dégageant, de préférence, à haute température, de l'eau ou des gaz réduisant la vitesse de combustion de la mousse de silicone. Cette charge minérale peut être utilisée dans des proportions de 2% à 20%. De préférence, toutefois, le total des fibres incombustibles et de la charge minérale n'excèdera pas 50% environ pour ne pas compromettre les propriétés élastiques. De préférence également, après mise en place par coulage, injection ou tout autre moyen, la mousse finale présente typiquement une densité de 0,25 à 0,80 environ, et garde une élasticité telle qu'écrasée à froid de 20% dans une dimension, elle revienne sensiblement à son volume d'origine.

On peut expliquer le renforcement de la tenue au feu des mousses de l'invention par les fibres précitées par une action en deux temps :

- tout d'abord combustion des silicones avec formation de SiO_2, CO_2, H_2O et, éventuellement, CO et CH_4 dans le cas d'atmosphère réductrice;
- puis réaction de SiO_2 avec la fibre incombustible et la charge minérale éventuelle pour former une espèce de croûte isolante empêchant la fissuration de la mousse et retardant donc l'arrivée d'oxygène aux parties silicones non transformées et encore combustibles.

Par ailleurs, la souplesse des fibres n'altère pas les propriétés élastiques de la mousse de silicone.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

METHODE d'ESSAI :

Le dispositif d'essai est représenté de façon sché-

matique sur la figure unique.

Les échantillons A, B et C de mousses de silicone à tester sont montés dans un cadre métallique 1 protégé par un revêtement de fibres céramiques réfractaires. Le cadre est disposé dans un four 2 dont les brûleurs 3 sont orientés parrallèlement au cadre 1. L'intérieur du four communique avec l'atmosphère par des ouvertures 4. Des thermocouples 5 sont disposés dans les blocs de mousse A, B et C à deux niveaux a et b. L'épaisseur c des blocs de mousse est de 250 mm.

Le programme de montée en température du four est un programme classique de type coupe-feu, selon l'arrêté du 5 Janvier 1959, Article 5, concernant la sécurité contre les incendies (Journal Officiel de la République Française du 8 Novembre 1959 et rectificatif du 16 Janvier 1959).

Temps :	Température face chaude :
0	température ambiante
10 mn	659°C ± 110°C
15 mn	718°C ± 110°C
30 mn	827°C ± 110°C
1 h	925°C ± 75°C
1 h.30 mn	986°C ± 50°C
2 h	1030°C ± 50°C
3 h	1090°C ± 50°C
4 h	1133°C ± 50°C

L'essai consiste à noter l'élévation de température au sein des produits testés aux niveaux a et b indiqués sur la figure 1 en fonction du temps. Le niveau a est à 85 mm de la face chaude; le niveau b est à 170 mm.

Dans les exemples, on précise le temps mis pour atteindre 150°C et 250°C aux deux niveaux a et b.

EXEMPLE 1 :

Essai de mousses de silicones du commerce exemptes de fibres incombustibles :

A - mousse de silicone d'une densité apparente de 0,35 produite à partir de la composition vendue par la Société américaine DOW CORNING CORPORATION, sous la dénomination "Mousse silicone RTV n° 3.6548";

B - mousse de silicone d'une densité apparente de 0,38 produite à partir de la composition vendue par la Société RHONE-

POULENC sous la dénomination "Silicone RP.21539 type RTV"

Leur déformation à 20% d'écrasement était réversible et nécessitait une pression de 0,3 bar.

Résultats : Pour les deux mousses testées, on atteint:

150°C au niveau a au bout d'environ 1 h.20

au niveau b au bout d'environ 2 h.

250°C au niveau a pratiquement dans le même temps (1 h.20)

au niveau b pratiquement dans le même temps (2 h.)

Les deux mousses peuvent être jugées de qualité équivalente, les écarts de temps n'étant pas suffisamment importants pour être significatifs.

EXEMPLE 2 :

Essai de la mousse B de l'Exemple 1 renforcée par 17% de fibres du type décrit ci-dessous :

- fabricant : SOCIETE EUROPEENNE DES PRODUITS REFRACTAIRES
- type : fibre thermique KERLANE ® 45
- analyse chimique : Perte au feu : 0,2 %

SiO_2	:	51,55 %
Al_2O_3	:	46,95
Fe_2O_3	:	0,15
TiO_2	:	0,15
CaO	:	0,54
MgO	:	0,06
Na_2O	:	0,17
K_2O	:	0,12
Li_2O	:	< 0,01
Cr_2O_3	:	< 0,05
MnO	:	< 0,05
		100,00 %

- diamètre moyen : 2 microns
- longueur : 10 à 500 microns

La composition de silicone initiale se présente en deux fractions. La fibre a été introduite en quantité égale dans chacune des fractions et la dispersion est faite au moyen d'un agitateur.

Après coulage et réticulation, le produit (mousse C)

avait une densité de 0,41.

Sa déformation à 20% d'écrasement était réversible et nécessitait une pression de 0,6 bar.

Résultats : on atteint :

150°C au niveau a au bout de 2 h.10
au niveau b au bout de 2 h.40
250°C au niveau a au bout de 2 h.30
au niveau b au bout de 3 h.10

L'amélioration est donc :

pour 150°C : niveau a : de l'ordre de 3/4 d'h.
niveau b : de l'ordre de 3/4 d'h. également
pour 250°C : niveau a : de l'ordre de 1 h.15
niveau b : de l'ordre de 1 h.15 également

EXEMPLE 3 :

Essai de la mousse E de l'Exemple 1 renforcée par 24% de fibres identiques à celles de l'Exemple 2. Mode d'introduction et de dispersion de la fibre identique.

Après coulage et réticulation, le produit (mousse D) avait une densité de 0,60. Sa déformation à 20% d'écrasement nécessitait une pression de 0,6 bar. Après suppression de la contrainte, la mousse retrouvait son volume initial.

Résultats : avec la mousse D on atteint :

150°C au niveau a au bout de 2 h.25
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai
250°C au niveau a au bout de 2 h.50
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai

L'amélioration par rapport à l'Exemple 1 se situe donc :

pour 150°C : niveau a : de l'ordre de 1 h.
niveau b : très supérieur à 1 h.30
pour 250°C : niveau a : de l'ordre de 1 h.30
niveau b : très supérieur à 1 h.30

EXEMPLE 4 :

Essai de la mousse B de l'Exemple 1 renforcée par 12% de fibres identiques à celles décrites dans l'Exemple 2 et 12% de charge minérale constituée d'argile kaolinitique pré-

sentant les caractéristiques suivantes :

- granulométrie : < 1 µm
- surface spécifique : 60 m^2/g
- analyse chimique :

perte au feu	15,0 %
SiO_2	55,0
Al_2O_3	40,1
Fe_2O_3	2,16
TiO_2	1,82
CaO	0,63
MgO	0,16
Na_2O	0,03
K_2O	0,06
Li_2O	0,03
	100,00 %

L'introduction et la dispersion des fibres et de la charge ont été faites comme décrit dans l'Exemple 2.

Après coulage et réticulation, le produit (mousse E) présentait une densité apparente de 0,50. La déformation à 20% d'écrasement était réversible et nécessitait une pression de 0,2 bar.

Avec la mousse E, les résultats ont été les suivants :

150°C au niveau a au bout de 3 h.15
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai

250°C au niveau a : pas atteints après 3 h.30 d'essai
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai

Par rapport à l'Exemple 1, l'amélioration est :

150°C niveau a : pratiquement 2 h.
niveau b : très supérieure à 2 h.

250°C niveau a : pratiquement 2 h.30
niveau b : très supérieure à 2 h.30

EXEMPLE 5 :

Essai de la mousse B de l'Exemple 1 renforcée par 24% de laine de roche :

- fabricant : GRUNZWEIG & HARTMANN

- type : fibre thermique BASALAN®
- analyse chimique : 46,4 % SiO_2
16,2 % Al_2O_3
7,2 % Fe_2O_3
1,3 % TiO_2
19,9 % CaO
6,3 % MgO
2,1 % Na_2O
0,6 % K_2O
100,0 %
- diamètre moyen : 4 à 5 microns
- longueur : 10 à 500 microns

L'introduction et la dispersion des fibres ont été effectuées de façon analogue à celles décrites dans l'Exemple 2.

Après coulage et réticulation, le produit (mousse F) avait une densité apparente de 0,70.

La déformation à 20% d'écrasement nécessitait une pression de 0,8 bar.

Avec la mousse F, les résultats ont été les suivants:

150°C au niveau a au bout de 3 h.
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai

250°C au niveau a au bout de 3 h.30
au niveau b : pas atteints après 3 h.30 d'essai.

Par rapport à l'Exemple 1, l'amélioration se situe donc à :

150°C niveau a : de l'ordre de 1 h.30
niveau b : très supérieure à 1 h.30

250°C niveau a : pratiquement 2 h.
niveau b : très supérieure à 2 h.

EXEMPLE 6 :

Essai de la mousse B de l'Exemple 1 renforcée par 24% de fibre du type décrit ci-dessous :

- fabricant : SOCIETE EUROPEENNE DES PRODUITS REFRACTAIRES
- type : fibre chimique FIBRAL®

- analyse chimique : 14,6 % SiO_2
  84,7 Al_2O_3
  0,25 Fe_2O_3
  0,05 TiO_2
  0,11 CaO
  0,06 MgO
  0,23 Na_2O
- diamètre moyen : 8 microns
- longueur : 10 à 500 microns

L'introduction et la dispersion de la fibre ont été menées comme dans l'Exemple 2.

Après coulage et réticulation le produit (mousse G) présente une très faible densité apparente : 0,35 (plus faible que le produit de départ) et une grande souplesse. En effet, la déformation à 20% ne nécessitait qu'une pression de 0,1 bar.

Avec la mousse G, les résultats ont été les suivants :

150°C au niveau a au bout de 1 h.30 environ
au niveau b au bout de 2 h.30
250°C au niveau a au bout de 1 h.45
au niveau b au bout de 2 h.45

Par rapport à l'Exemple 1, l'amélioration est peu importante (15 à 30 minutes) mais il y a néanmoins amélioration bien que le produit de cet exemple ait une densité apparente plus faible que le produit d'origine (0,35 contre 0,38).

Tous ces résultats montrent que les mousses de silicone améliorées de l'invention constituent des matériaux coupe-feu de très haute qualité.

REVENDICATIONS

1. Mousse de silicone à propriétés élastiques utiles comme matériau coupe-feu, constituée d'un élastomère de silicone et, éventuellement, d'adjuvant retardateurs de combustion, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, 5 à 50% en poids de fibres incombustibles.

2. Mousse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient 20 à 30% en poids de fibres incombustibles.

3. Mousse selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les fibres incombustibles sont des fibres céramiques réfractaires.

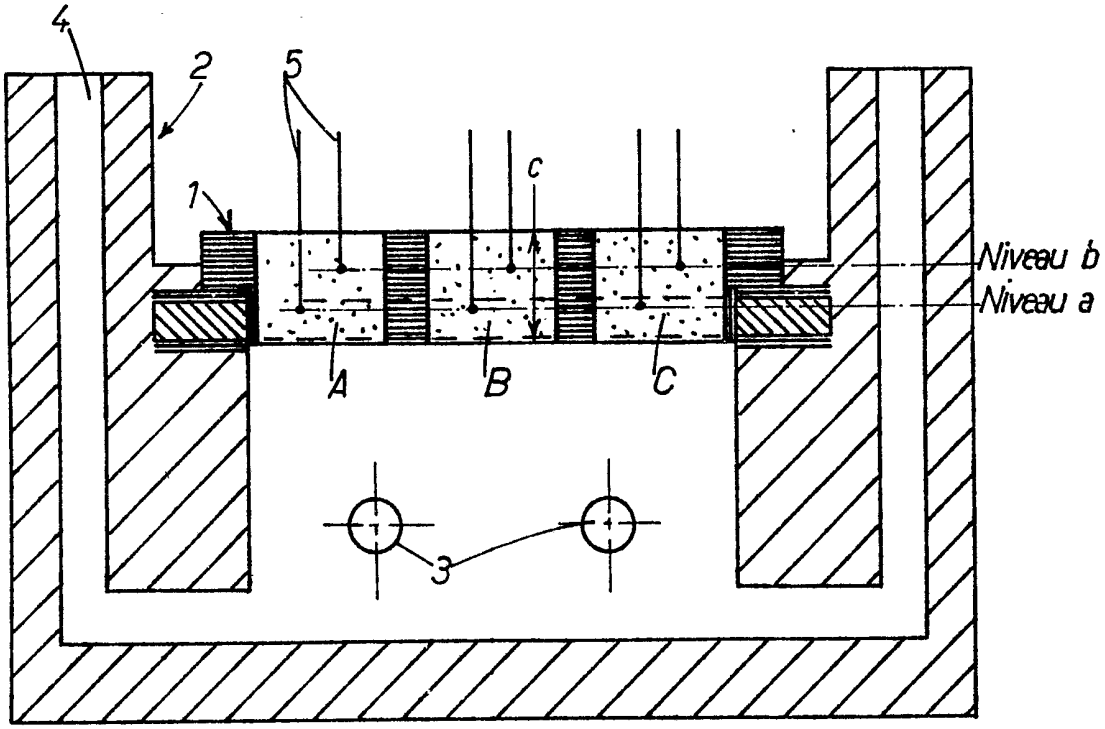
4. Mousse selon la revendication 3, caractérisée en ce que les fibres sont choisies parmi les fibres d'alumine et les fibres dont la composition chimique, en poids, est la suivante : 5 à 90% de SiO_2, 5 à 90% d'Al_2O_3 et jusqn'à 10% de Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, Na_2O et K_2O au total.

5. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les fibres ont un diamètre moyen de 2 à 7 µm et une longueur de 10 à 500 µm.

6. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi une charge minérale finement divisée et de grande surface spécifique.

7. Mousse selon la revendication 6, caractérisée en ce que le total des fibres incombustibles et de la charge minérale n'excède pas 50% en poids environ.

8. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente une élasticité telle qu'écrasée à froid de 20% dans une dimension, elle revienne sensiblement à son volume d'origine.


4
2
5
1
c
Niveau b
Niveau a
A
B
C
3