



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 166331

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 08 L 83/04, C 08 J 9/02

(83)

(21) Patentsøknad nr. 860412

(22) Inngivelsesdag 06.02.86

(24) Løpedag 06.02.86

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver RHONE-POULENC SPECIALITES
CHIMIQUES,
"Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie, FR

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreforingsdag -

(41) Aiment tilgjengelig fra 11.06.86

(44) Utlegningsdag 25.03.91

(72) Oppfinner BERNARD LAISNEY, Sainte-Foy Les Lys,
MAURICE DUVERNAY, Saint-Genis Laval,
FR

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 08.02.85, FR. nr. 8501764.

(54) Oppfinnelsens benevnelse ORGANOPOLYSILOKSANBLANDINGER SOM KAN
OMDANNES TIL FLAMMEMOTSTANDSDYKTIG
SKUMMATERIAL.

(57) Sammendrag

Organopolysiloksanblandinger som kan omdannes til skum med en forbedret motstandsevne mot forbrenning ved at de inneholder en flytende hydroksylert harpiks valgt blant :

i) en harpiks inneholdende enheter $\text{CH}_3 \text{ Si O}_{1,5}$ og $(\text{CH}_3)_2 \text{ Si O}$

2i) reaksjonsproduktet mellom en hydroksylert harpiks MQ og en hydroksylert polyorganosiloksanolje,

3i) en blanding av i) og 2i).

Fremstillingen av blandingene er beskrevet. Blandingene er særlig egnet for anvendelse i kjernekraftanlegg. MQ er en organopolysiloksan-kopolymer.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

166331

1

Foreliggende oppfinnelse vedrører organopolysiloksanblandinger som kan omdannes til flammemotstandsdyktig skummaterial, og det særegne ved polysiloksanblandingene i henhold til oppfinnelsen er at de inneholder:

A) 100 deler av en diorganopolysiloksanolje, blokkert i hver ende av kjeden med en vinyldiorganosiloksygruppe, hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 100 - 250 000 mPa.s ved 25°C,

B) 50 - 100 deler av en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med en triorganosiloksygruppe hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 10 - 5000 mPa.s ved 25°C,

C) 25 - 180 deler av en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med et hydroksylradikal, hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 5 - 10 000 mPa.s ved 25°C,

D) 10 - 150 deler av en flytende harpiks valgt blant gruppen som utgjøres av:

(i) en harpiks med enheter med formel $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ og $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, med forhold CH_3/Si fra 1,1 - 1,6, med et vektinnhold fra 1 - 6 % hydroksylradikaler knyttet til silisiumatomer, med viskositet 1500 - 20 000 mPa.s ved 25°C,

(2i) et reaksjonsprodukt fremstilt fra
- en oppløsning i et organisk løsningsmiddel av en silikonharpiks med enheter med formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ og SiO_2 hvor det molare forhold $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/\text{SiO}_2$ er fra 0,4 - 1,2, med 0,6 - 5,5 mol% av hydroksylradikalene knyttet til silisiumatomer og fra en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med et hydroksylradikal knyttet til silisium-endeatomene, hvor de

166331

2

organiske radikaler knyttet til silisium er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 10-4000 mPa.s ved 25°C

- ved oppvarming av blandingen av de to reaksjonskomponenter, idet vektforholdet mellom silikonharpiks/diorganopolysiloksanolje er fra 0,1 - 1,0 ved en temperatur over 80°C i den tid som er nødvendig for å fjerne det organiske løsningsmiddel, og

(3i) blandingen av harpiksen (i) med reaksjonsproduktet (2i), idet vektforholdet harpiks (i) /reaksjonsprodukt (2i) er fra 0,2 - 5,

E) 10 - 40 deler av et flytende organohydrogenpolysiloksan med minst 3 SiH pr. mol,

F) 30 - 90 deler av et uorganisk og/eller metallisk fyllstoff, og

G) 0,001 - 0,05 deler av platinametall i form av et organisk og/eller uorganisk derivat av platina.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Foreliggende oppfinnelse vedrører organopolysiloksanblandinger som kan omdannes til skum med en forbedret motstand mot forbrenning. Blandingene fremstilles ved blanding av organopolysiloksanpolymerer med reaktive grupper SiH, SiOH, og Si-vinyl og katalyseres ved hjelp av et platinaderivat.

Organopolysiloksanblandinger som kan omdannes til skum og katalyseres av et platinaderivat er kjent og omhandles i ganske nye patenter og mer spesielt i US patentskrift 3.923.705, 4.189.545, 4.418.157 og britisk patentskrift 2.065.661.

166331

3

US patentskrift 3.923.705 vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av silikonskum bestående i at man blander et organohydrogenpolysiloksan med minst 3 SiH grupper pr. mol, et hydroksylert organopolysiloksan med fra 1 - 2,5 hydroksylradikaler pr. mol, og en platinakatalysator i mengde fra 500-2000 deler platina for en million deler av blandingen, idet organohydrogenpolysiloksanet og det hydroksylerte organopolysiloksan er tilstede i tilstrekkelig mengder til å gi et forhold mellom grupper SiH til gruppper SiOH på 2,5 - 40. Et triorganosiloksyblokkert diorganopolysiloksan med gjennomsnittlig 2 vinylradikaler pr. mol kan innføres i blandingene.

US patentskrift 4.189.545 vedrører en blanding for silikon-skum som er motstandsdyktig mot forbrenning, omfattende 100 deler av et triorganosiloksyblokkert diorganopolysiloksan med 0,00023% vinylradikaler, 0 - 200 deler av et fyllstoff, 100-15000 deler pr. million vann, 1 - 50 deler av et diorganopolysiloksan grupper SiH med viskositet 5 100 mPa.s. ved 25°C og 1 - 250 deler pr. million av en platinakatalysator.

Det britiske patentskrift 2.065.661 vedrører en silikon-blanding som kan omdannes til skum som er motstandsdyktig mot forbrenning, omfattende 100 deler av et triorganosiloksyblokkert diorganopolysiloksan med 0,0002 - 3% vinylradikaler, 1 - 10 deler av et organopolysiloksan med 2 - 10% hydroksylradikaler, med viskositet 10 - 100 mPa.s ved 25°C, 0 - 200 deler av et fyllstoff, 1 - 50 deler av et diorganopolysiloksan med grupper SiH, med viskositet 5 - 100 mPa.s ved 25°C og 1 - 250 deler pr. million av en platinakatalysator. Blandingen kan inneholde ytterligere 1 - 100 deler av en kopolymer på basis av triorganosiloksyenheter og SiO₂, eller en annen kopolymer på basis av triorganosiloksyenheter, diorganosiloksyenheter og SiO₂, idet forholdet mellom enheter triorganosiloksy til enheter SiO₂ i de to kopolymerer er fra 0,5 - 1, idet de organosiloksyenheterene representerer 1 - 10% av de samlede enheter i den annen kopolymer. 2,5 - 10 silisiumatomer i de to kopolymerer bærer vinylradikaler.

166331

4

US patentskrift 4.418.157 vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av et silikonskum med redusert spesifikk vekt bestående i at man blander en sammensetning som kan omdannes til skum (på basis av et diorganopolysiloksan, et organohydrogenpolysiloksan og en platinakatalysator) med en effektiv mengde for reduksjon av volumvekten av skummet, av en kopolymer som utgjøres av triorganosiloksyenheter og SiO_2 eller en annen kopolymer som utgjøres av triorganosiloksyenheter, diorganosiloksyenheter og SiO_2 , idet forholdet mellom triorganosiloksyenheter til enhet SiO_2 er fra 0,25 - 0,8 og forholdet mellom diorganosiloksyenheter til enheter SiO_2 er 0 - 0,1.

De blandinger som fremstilles ved hjelp av de nevnte patentskrifter fører til skum med god kvalitet, det vil si med den ønskede volumvekt og en tilstrekkelig god motstand mot forbrenning. Blandingene er imidlertid alltid vanskelige å fremstille og anvende pga at de krever en platinakatalysator som er meget aktiv og/eller en nøyaktig dosering ved fordelingen av deres bestanddeler.

Videre har de oppnådde skum ikke alltid en tilstrekkelig motstand mot forbrenning. En utmerket flammemotstandsevne er imidlertid nødvendig ettersom silikonskummene ofte anvendes for beskyttelse av viktige organer, som elektriske ledninger, elektroniske releer, som f.eks. påvirkes i apparatur som behandler farlige produkter eller transportmidler for mennesker. En dårlig driftstilstand av disse organer kan etter en tid hindre varsling eller sikkerhet ved funksjonering av disse systemer.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer silikonblandinger som på den ene side kan omdannes til skum med bemerkelsesverdig motstand mot forbrenning og som på den annen side er lette å fremstille og anvende uansett den ønskede spesifikke vekt av skummet. Disse fordeler oppnås takket være samtidig anvendelse av organopolysiloksaner med grupper SiH , Si-vinyl og SiOH , triorganosiloksyblokkerte diorganopolysiloksaner som ikke har reaktive radikaler og flytende organopolysiloksan-

166331

5

harpikser med hydroksylradikaler. En flytende harpiks av denne type kan fremstilles ved omsetning mellom en α - ω -di-hydroksylert diorganopolysiloksanolje med bestemt viskositet og en harpiks som utgjøres av trimetylsiloksyenheter og SiO_2 , med minst 0,6% av hydroksylradikalene knyttet til silisiumatomer. Liknende harpikser er omhandlet i US patent-skrift 3.205.283.

Diorganopolysiloksanoljen A) med viskositet 100 - 250000 mPa.s ved 25°C, foretrukket fra 600 - 200000 mPa.s ved 25°C, er en lineær polymer som utgjøres av en rekkefølge av diorganosiloksyenheter blokkert i enden av kjeden med en vinyldiorganosiloksyenhet. De organiske grupper knyttet til silisiumatomer i polymeren er valgt blant metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, idet minst 60% av disse radikaler er metylradikaler, høyst 20% er fenylradikaler og høyst 2% er vinylradikaler (disse er ikke omfattet av prosentangivelse for vinylradikaler som befinner seg i kjedeenden).

Som konkrete eksempler på diorganosiloksyenheter kan nevnes dem med formler:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$,
 $\text{CH}_3(\text{n.C}_3\text{H}_7)\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$

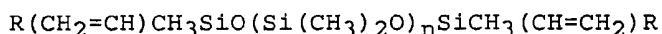
Foretrukket anvendes en dimetylpolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med en dimetylvinylsiloksyenhet eller en metylfenylvinylsiloksyenhet, med en viskositet 600 - 150000 mPa.s ved 25°C.

Oljen selges av silikonfabrikanter, men fremstillingen kan f.eks. gjennomføres ved polykondensering og omleiring i nærvær av en katalysator av hydrolyseproduktet av en blanding som utgjøres av et diorganovinylklorsiloksan og et diorganodiklorsilan. Fremstillingen kan også gjennomføres ved polymerisering av et diorganosyklopolysiloksan som f.eks. oktametylsyklotetrasiloksan, ved hjelp av en alkalisk eller

166331

6

sur katalysator i nærvær av en passende mengde av et kjedeoverføringsmiddel som f.eks. midlet med formel:



hvor R er metyl eller fenyl og n et hvilket som helst tall fra 0 - 20.

Etter oppnådd likevektsreaksjon ved polymeriseringen nøytraliseres katalysatoren og fjernes ved destillasjon av flyktige forbindelser. Man kan anvende oljen A) alene eller i form av en blanding av oljer A) som er forskjellige fra hverandre med hensyn til verdien av deres viskositet. Man kan likeledes, i den utstrekning hvor de skumdannende blandinger tilpasses fra to komponenter, innføre en olje med forholdsvis lav viskositet f.eks. 1000 - 20000 mPa.s ved 25°C i den ene av de to komponenter og den annen med høyere viskositet f.eks. 60000 - 150000 mPa.s. ved 25°C i den annen komponent. Denne fremgangsmåte tillater styring av viskositeten av de to bestanddeler.

Diorganopolysiloksanoljen B) anvendes i mengder på 50 - 100 deler, foretrukket 55 - 95 deler for 100 deler vinylholdig olje A). Denne er en lineær polymer blokkert i kjedeenden med en triorganosiloksyenhet med viskositet 10 - 5000 mPa.s ved 25°C, foretrukket 15 - 3500 mPa.s ved 25°C. De organiske radikaler knyttet til silisiumatomene i polymeren er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3 trifluorpropyl idet minst 70% av disse radikaler er metylradikaler og høyst 15% er fenylradikaler.

Som konkrete eksempler på de organosiloksyenheter som danner den lineære kjede i oljen B) kan nevnes enheter med formler $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$.

Som konkrete eksempler på enheter som blokkerer kjedene kan nevnes enheter med formler

166331

7

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{0,5}$
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$

Foretrukket anvendes en dimetylpolysiloksanolje blokkert i hver ende av kjeden med en trimetylsiloksyenhet eller dimetylfenylsiloksyenhet og med viskositet 15 - 3000 mPa.s ved 25°C.

Oljen B) selges av silikonfabrikantene. Videre kan den fremstilles ved å følge arbeidsmåten beskrevet i det foregående for fremstilling av oljen A), men organoklorsilanet som anvendes ved polykondensasjonsreaksjonen så vel som diorganosyklopolysiloksanene og de kjedeblokkerte polymerer som anvendes ved polymerisasjonsreaksjonen, har organiske radikaler knyttet til silisium valgt utelukkende blant metyl, etyl, fenyl og 3,3,3-trifluorpropyl. Man kan anvende en olje B) som den er eller i form av en blanding av oljer B som er forskjellige fra hverandre med hensyn til deres viskositet.

I den utstrekning de skumdannende blandinger i samsvar med oppfinnelsen tilberedes i form av to komponenter gir dette mulighet til å fordele oljen B mellom de to komponenter og følgelig hvis man ønsker, å innføre i en av komponentene en lite viskøs olje B) f.eks. 15 - 100 mPa.s ved 25°C og i den annen komponent en mer viskøs olje f.eks 100 - 2500 mPa.s ved 25°C.

Den α - ω dihydroksylerte diorganopolysiloksanolje C) anvendes i mengder på 25 - 180 deler foretrukket 30 - 150 deler for 100 deler vinylert olje A).

C er en lineær polymer med viskositet 5 - 10000 mPa.s ved 25°C, foretrukket 10 - 8000 mPa.s ved 25°C, blokkert i hver ende av sin kjede med et hydroksylradikal. De organiske radikaler knyttet til silisiumatomene velges blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl idet i det minste 80% av disse radikaler er metylradikaler og høyst 10% er fenyl radikaler.

166331

8

Som konkrete eksempler på diorganosiloksyenheter som danner det lineære skjelett i oljen kan nevnes enheter med formel:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}$.

Foretrukket anvendes en dimetylpolysiloksanolje som er blokkert i hver kjedeende med et hydrosylradikal knyttet til endesilisiumatomet, med viskositet 10 - 5000 mPa.s ved 25°C. Oljen C) kan anvendes som den er eller i form av en blanding med en eller flere oljer C som er forskjellig fra hverandre med hensyn til deres viskositet.

Ved en utførelsesform av oppfinnelsen er det også anbefalt å anvende en blanding inneholdende f.eks. 23 - 140 deler av en olje C) med viskositet 300 - 8000 mPa.s. ved 25°C og 2 - 40 deler av en annen olje C) med viskositet 5 - 150 mPa.s ved 25°C, for 100 deler vinylert olje A). Nærværet av oljen C) med liten viskositet kan i bestemte skumdannende blandinger begunstige dannelsen av skum som samtidig har en lav volumvekt f.eks. under 300 kg/m³ og en fin og regelmessig cellestruktur.

Oljen C) fås på silikonmarkedet. Den kan også fremstilles ved å følge metoden med polymerisering av diorganosyklopoly-siloksanet beskrevet for fremstilling av oljen A). Kjedeforoverføringsmidlet som anvendes ved den siste fremstilling er imidlertid her erstattet med vann og/eller et α - ω -dihydryksylert diorganopolysiloksan med lav molekylvekt, f.eks. med 2 - 30 silisiumatomer i kjeden.

Den flytende harpiks D) anvendes i mengder på 10 - 150 deler, foretrukket 15 - 135 deler for 100 deler vinylert olje A).

Den kan velges blant gruppen av harpiksen omfattende harpiksen (i) som utgjøres av enheter med formel $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ og $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, med forhold CH_3/Si fra 1,05 - 1,65, foretrukket 1,10 - 1,6, som samtidig har et vektinnhold på 0,96%.

166331

9

foretrukket 1 - 5,50% av hydroksylradikalet knyttet til silisiumatomer og en viskositet fra 1500 - 20000 mPa.s ved 25°C, foretrukket 2000 - 18000 mPa.s ved 25°C.

Den flytende harpiks (i) kan fremstilles ved samhydrolyse (foretrukket i organisk løsningsmiddelmiljø som f.eks. etyl-eter eller toluen) av en blanding av metyltriklorsilan og dimetyldiklorsilan med ønsket forhold CH_3/Si , dvs. fra 1,05 - 1,65. En slik arbeidsmåte er spesielt omhandlet i US patentskrift 2.985.544.

Det er anbefalt at man blant harpiksene (i) anvender dem som har minst 2,9 og opptil over 10 hydroksylradikaler pr. mol. Harpiksene med denne egenskap har f.eks. en antallsmidlere molekylvekt M_n fra 2000 - 5000 for et vektinnhold av hydroksylradikaler på 2,5 - 4%.

Harpiksen D) kan likeledes velges blant gruppen av harpikser inneholdende reaksjonsprodukter (2i) dannet ved oppvarming av en blanding av en oppløsning i et organisk løsningsmiddel av en harpiks MQ med en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med et hydroksylradikal knyttet til ende-silisiumatomet. Harpiksen MQ har enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ og SiO_2 fordelt i henhold til det molare forhold $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/\text{SiO}_2$ fra 0,4 - 1,2, foretrukket fra 0,5 til 1,1 og med en vektmenge fra 0,6 - 5,5% og foretrukket 0,8 til 5% av hydroksylradikalet knyttet til silisiumatomer.

Den opprettholdes i oppløsning i et vanlig organisk løsningsmiddel som toluen, xylen, cumen, klorbenzen, cykloheksan, metylcykloheksan, tetrakloreten, triklortrifluoretan. Dens konsentrasjon i oppløsningen kan variere fra 2 - 70 vekt%. Harpiksen MQ er en velkjent organopolysiloksan-kopolymer hvis fremstilling kan gjennomføres fra trimetyklorsilan og/eller heksametyldisiloksan og natriumsilikat. US patentskrift 2.676.182 og 2.857.356 gir detaljer for denne fremstilling.

166331

10

Det er blant harpiksene MQ anbefalt å anvende dem som har minst 2,8 og opptil over 20 hydroksylradikaler pr. mol.

Harpikser som har denne egenskap har f.eks. en antallsmidlere molekylvekt M_n fra 2400 - 7000 for et vektinnhold av hydroksylradikaler fra 2 - 5%.

Den α - ω -dihydroksylerte diorganopolysiloksanolje som skal reagere med harpiksen MQ, er en lineær polymer som hører til familien til oljen C). Den bærer da radikaler metyl, etyl, fenyl, trifluorpropyl. Minst 80% av disse radikaler er metyl og høyst 10% er fenyl. Denne olje har en viskositet fra 10 - 4000 mPa.s ved 25°C, foretrukket 15 - 3000 mPa.s ved 25°C. Disse verdigrenser er mer begrenset enn dem som foreskrives for oljen C) som er 5 - 10000 mPa.s ved 25°C.

Den tidligere beskrivelse vedrørende fremstillingen og sammensetningen av den hydroksylerte olje C) gjelder i sin helhet for den foreliggende hydroksylerte olje med viskositet 10 - 4000 mPa.s. ved 25°C. Foretrukket anvendes som hydroksylert olje en α - ω -dihydroksylert dimetylpolysiloksanolje med viskositet 15 - 2500 mPa.s ved 25°C.

Blandingen som utgjør oppløsningen av harpiksen MQ og den hydroksylerte olje med viskositet 10 - 4000 mPa.s ved 25°C etableres ved enkel omrøring. De mengder som anvendes av de to reaksjonskomponenter er slik at vektforholdet harpiks MQ/ α - ω -dihydroksylert olje er fra 0,1 - 1, og foretrukket fra 0,15 - 0,95. Den oppnådde homogene blanding oppvarmes foretrukket ved over 80°C ved atmosfæretrykk. Den utsettes deretter for et lavere trykk enn atmosfæretrykket i en tid tilstrekkelig til å fjerne praktisk talt alt organisk løsningsmiddel for harpiksen MQ. Blandingen kan også oppvarmes gradvis over 80°C idet man før begynnelsen av oppvarmingen underkaster den for et lavere trykk enn atmosfæretrykket. Ved en modifisert utførelsesform er det mulig at man på forhånd ikke blander oppløsningen av harpiksen MQ med den hydroksylerte olje, men destillerer under et trykk

foretrukket lavere enn atmosfæretrykket det organiske løsningsmiddel fra harpiksoppløsningen og innfører i tilsvarende grad og ettersom fjerningen av løsningsmiddelet foregår den α - ω -dihydroksylerte diorganopolysiloksanolje.

Uansett hvilken arbeidsmåte man anvender er det anbefalt at temperaturen i blandingen ikke overstiger 250°C.

Den flytende blanding oppnådd ved avsluttet reaksjon utgjør den flytende harpiks (2i). Den har en viskositet på 500 - 25000 mPa.s. ved 25°C, og foretrukket 800 - 20000 og et vektinnhold av hydroksylradikaler knyttet til silisiumatomer på 0,2 - 4,5% foretrukket 0,3 - 4,2%.

Arten av den flytende harpiks (2i) (dvs. reaksjonsproduktet mellom harpiksen MQ og den α - ω -di hydroksylerte diorganopolysiloksanolje) er ikke bestemt. Denne flytende harpiks har imidlertid spesielle egenskaper ved at den kan omdannes til et transparent elastisk material som omhandlet i US patentskrift 3.205.283.

Videre har man konstatert, tilsvarende som nevnt i US patentskrift 3.205.283, at blandingen av en oppløsning i organisk løsningsmiddel av harpiksen MQ og en α - ω -dihydroksylert diorganopolysiloksanolje med viskositet over 4000 mPa.s ved 25°C ved anvendelse av et flertall organiske løsningsmidler ved oppvarming fører til et pseudo-geldannet produkt. Dette produkt lar seg vanskelig innlemme sammen med de andre bestanddeler i blandingene i samsvar med oppfinnelsen.

Den flytende harpiks D) kan blant annet velges fra gruppen av harpikser omfattende blandingen som utgjøres av harpiksen (i) og reaksjonsproduktet (2i) idet vektforholdet harpiks (i)/-reaksjonsprodukt (2i) har verdien 0,2 - 5, og foretrukket 0,3 - 4,5. Blandingen, fremstilt ved enkel innblanding av den ene av de to bestanddeler i den annen, er homogen og stabil og dette er uventet på bakgrunn av at silikonharpikser

166331

12

med forskjellige strukturtyper er lite forlikelige med hverandre.

Foretrukket anvendes for fremstilling av denne blanding et reaksjonsprodukt (2i) hvor den hydroksilerte utgangsolje velges blant α - ω -dihydroksylerte dimetylpolysiloksanoljer med viskositet 15 - 2500 m.Pas ved 25°C.

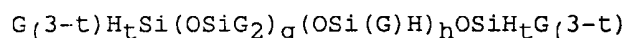
Den flytende organohydrogenpolysiloksanpolymer E) med minst 3 grupper SiH pr. mol anvendes i mengder på 10 - 40 deler, foretrukket 12 - 38 deler, for 100 deler vinylert olje A). Denne polymer tilsvare gjennomsnittsformelen $G_xH_ySiO_{4-x-y}$

2

hvor x er et tall fra 1 - 1,99 og foretrukket 1,05 - 1,95 og y er et tall fra 0,1 - 1, foretrukket fra 0,2 - 0,95 idet summen x+y representerer et tall fra 1,7 - 2,6, foretrukket 1,75 - 2,55 og G står for metyl, etyl, n-propyl, fenyl, idet minst 80% av radikalene G) er metylradikaler.

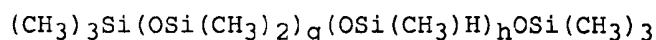
Den foregående formel omfatter polymerer E) som har en syklisk lineær eller forgrenet struktur.

En polymer E) med lineær struktur kan tilsvare gjennomsnittsformelen:



hvor t er et tall som eventuelt kan være 0, G er et tall fra 0 - 50, h er tall fra 3 - 90 og G har samme betydning som gitt i det foregående i forbindelse med beskrivelsen av den generelle formel.

Foretrukket anvendes en polymer med lineær struktur med gjennomsnittsformelen:



166331

13

hvor g og h har den ovennevnte betydning.

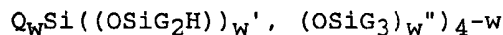
En polymer E) med cyklisk struktur kan tilsvare gjennomsnittsformelen $(\text{OSi}(G)H)_{n^1} (\text{OSi}G_2)_{n^2}$

hvor n^1 er et tall fra 3 - 10 og n^2 er et tall fra 0 - 5 og G har den betydning som er gitt i det foregående.

Foretrukket velges en polymer med cyklisk struktur tilsvarende formelen $(\text{OSi}(\text{CH}_3)H)_4$ eller formelen $(\text{OSi}(\text{CH}_3)H)_3$.

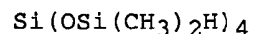
En polymer E) med forgrenet struktur omfatter minst 1 enhet med formel $\text{GSiO}_{1,5}$, SiO_2 , $\text{HSiO}_{1,5}$, idet de andre enheter velges blant gruppen med formler $\text{G}_3\text{SiO}_{0,5}$, $\text{HG}_2\text{SiO}_{0,5}$, G_2SiO , $\text{H}(G)\text{SiO}$ idet G har den samme betydning som angitt i det foregående.

En polymer med veldefinert forgrenet struktur kan tilsvare gjennomsnittsformelen:



hvor G står for g eller h (G har den samme betydning som i det foregående), w er tallet 0 eller 1, w' er tallet 2, 3 eller 4, w'' er tallet 0 eller 1 og $w' + w''$ representerer tallet 3 eller 4. Når w er 0 er w'' tallet 3 eller 4, og når w er 1 og Q står for H , er w'' tallet 2 eller 3, og videre når w' er 1 og Q står for G er w' tallet 3.

Foretrukket velges en polymer med forgrenet struktur tilsvarende formelen $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2H)_3$ eller formelen



Det uorganiske og/eller metalliske fyllstoff F) anvendes i mengde på 30 - 90 deler foretrukket 35 - 85 deler for 100 deler av den vinylerte olje A). Det kan velges blant gruppen bestående av:

- forsterkende fyllstoffer som f.eks. pyrogent silika og utfelt silika

166331

14

- halv-forsterkende fyllstoffer eller ikke-forsterkende fyllstoffer som malt kvarts, diatomésilika, talkum, glimmer, kalsiumkarbonat, kalsinert leire, oksyder av magnesium, titan, jern, sink, aluminium, bly, kobber, oksyder og hydroksyder av sjeldne jordartmetaller (som ceriumoksyd, ceriumhydroksyd), sinksilikat, bariumsulfat, barium- eller sink-metafosfat, blyborat, blykarbonat, sinkborat, kalsiumborat, bariumborat og aluminiumsilikat.

- Metallpulvere på basis av kobber, jern, bly, aluminium og sink

Andre fyllstoffer kan anvendes som f.eks. carbonblack i mengder på 0,02 - 1 del, foretrukket 0,15 - 0,9 del for 100 deler vinylert olje A). Nærværet av et carbonblack, uten svovel eller andre svovelholdige derivater tillater i visse blandinger ganske vesentlig forbedring av motstanden mot forbedring av polymerskummet. Det er i visse tilfeller mulig ytterligere å forbedre motstanden overfor forbrenning ved å anvende carbonblack sammen med ceriumhydroksyd, idet dette hydroksyd da innføres i mengde på 0,005 - 4 deler, foretrukket 0,01 - 3,5 deler for 100 deler vinylert olje A).

Den platinaholdige katalysator G) innføres slik at det tilveiebringes 0,001 - 0,005 deler, foretrukket 0,0015 - 0,04 deler platina, uttrykt som metall, for 100 deler vinylert olje A).

Denne katalysator kan avsettes på inerte bærere som silikagel, aluminiumoksyd, carbonblack. Foretrukket anvendes en ikke-understøttet katalysator valgt blant klorplatinasyre, dens heksahydratform, dens alkalimetallsalter og komplekser med organiske derivater.

Spesielt anbefales reaksjonsprodukter mellom klorplatinasyre og vinylpolysiloksaner, som f.eks. 1-3-divinyltetrametyldisiloksan, eventuelt behandlet med et alkalisk middel for delvis eller fullstendig å fjerne kloratomene i (US patentskrift

3.419.593, 3.775.452 og 3.814.730). Likeledes anbefales reaksjonsproduktene mellom klorplatinasyre og alkoholer, etere, aldehyder (US patentskrift 3-220.972).

Andre effektive katalysatorer omfatter chelater av platina og komplekser mellom platinaklorid og fosfiner, fosfinoksyder, olefiner som etylen, propylen, styren (US patentskrift 3.159.601, 3.552.327).

Fremstillingen av skumblandinger av den anførte type kan foregå ved enkel blanding av de forskjellige bestanddeler A), B), C), D), F), og G) i en hvilken som helst rekkefølge for innføringen, ved hjelp av passende utstyr. Det er imidlertid ønskelig at platinakatalysatoren G) eller hydrogenorganopolysiloksanpolymeren E) tilsettes til slutt. De derved dannede blandinger omdannes øyeblikkelig til skum allerede ved vanlig temperatur. For oppnåelse av skum med gode egenskaper er det imidlertid ikke bare nødvendig å innføre de forskjellige bestanddeler A, B, C, D, E, F og G i de tidligere angitt mengder men også passende å velge på den ene side vektforholdet mellom hydroksylradikaler tilført med oljen D) og med den flytende harpiks D) og på den annen side innholdet av radikalet SiH tilført med hydrogenorganopolysiloksanpolymeren E) slik at man oppnår et molart forhold mellom radikalet SiH og hydroksylradikaler på 1,2 - 25, foretrukket fra 1,5 - 20.

Under disse betingelser fremstilles skum med fine og regelmessige celler og en volumdensitet fra 180 - 350 kg/m³ foretrukket 200 - 290 kg/m³.

Man har også konstatert at anvendelse i blandingene i samsvar med oppfinnelsen av harpiksen i) eller reaksjonsproduktet 2i eller deres blanding 3i ikke nedsetter densiteten av skummet i forhold til anvendelse av en blanding av hydroksylerte oljer alene eller hydroksylerte harpikser MQ alene.

166331

16

Disse skum motstår meget godt flammer. For likevel å oppnå en enda bedre motstandsevne i første rekke under anvendelsesbetingelser som brannhindrende elementer, er det anbefalt at man blant de hydroksylerte oljer C) og de hydroksylerte flytende harpikser D) anvender passende mengder av disse med passende molekyllvekt og passende vektinnhold av hydroksylerte radikaler slik at man i de samlede blandinger av disse oljer C) og disse harpikser D) oppnår mer enn 2,5 og foretrukket mer enn 2,9 hydroksylradikaler pr. mol.

Som eksempel forutsettes det at man anvender:

- 100 g av en harpiks D) (som f.eks. den flytende harpiks (i) med antallsmidler molekyler 4000, innhold av hydroksylradikaler 3% og da 7 radikaler OH pr. mol.
- 100 g av en hydroksylert olje C) med antallsmidlere molekyllvekt 10000, med 2 radikaler OH pr. mol.
- 50 g av en hydroksylert olje C) med antallsmidlere molekyllvekt 500 med 2 radikaler OH pr. mol

og man kommer da frem til en blanding omfattende disse 3 polymerer som har et gjennomsnittlig innhold av 2,9 radikaler OH pr. mol.

Man kan som harpiks D) ikke bare anvende den flytende harpiks

(i), men også reaksjonsproduktet (2i) dannet som tidligere omtalt fra en harpiks MQ og en hydroksylert olje med viskositet 10 - 4000 mPa.s ved 25°C. I dette tilfellet vil man for å etablere antallet av grupper OH/mol av harpiksen (2i) med dårlig kjent struktur, basere seg på egenskapene av utgangsproduktene, dvs. på de anvendte mengder, den antallsmidlere molekyllvekt, innholdet av radikaler OH i harpiksen MQ og på den anvendte mengde, den antallsmidlere molekyllvekt av den hydroksylerte olje.

Således fører blandinger i samsvar med oppfinnelsen inneholdende bestanddeler C) og D) hvor blandingen har gjennomsnittlig mer enn 2,5 og foretrukket mer enn 2,9 hydroksylradikaler pr. mol til skum med meget høy motstandsevne mot forbrenning.

Spesielt kan nevnes at disse skum etter å ha vært utsatt for minst 3 timer for en flamme med temperatur over 1000°C ikke er særlig ødelagt idet generelt 20 - 40% av deres vekt er praktisk intakt.

Blandinger i samsvar med oppfinnelsen kan fremstilles som angitt i det foreliggende, ved enkel blanding av de forskjellige bestanddeler, idet blandingsene øyeblikkelig omdannes til skum. For å stabilisere og kondisjonere enkomponentblandinger er det nødvendig å tilsette en inhibitor mot platina-katalysatoren G). Slike inhibitorer er velkjent og spesielt kan nevnes aminer, silazaner, oksimer, diestere av dikarboksylsyre, acetylenalkoholer, acetylenketoner og vinylmetylcyklopolysiloksan (US patentskrifter 3.445.420 og 3.989.667).

Inhibitoren anvendes i en mengde fr 0,005 - 5 vektdeler og foretrukket 0,01 - 3 vektdeler for 100 deler vinylert olje A).

Blandinger inneholdende inhibitoren som kan være stabile i flere døgn ved vanlig temperatur. For oppnåelse av skummet ved det ønskede tidspunkt må man oppvarme blandingen til over 60°C, og foretrukket til over 100°C, idet dog denne arbeidsmåte vil være uheldig slik at man i de fleste tilfeller vil velge å anvende blandinger i samsvar med oppfinnelsen i form av to komponenter. Inhibitoren er da fraværende eller kan tilsettes i små mengder for å regulere dannelsesestiden for skummet.

Den ene av komponentene kan da utgjøres f.eks. av en del av de vinylerte oljer A) en del av de blokkerte oljer B), hele

166331

18

mengden av hydroksylerte oljer C), hele mengden av flytende harpikser D), en del av fyllstoffet F) og hele mengden av katalysatoren G).

Den annen komponent kan da utgjøres av den resterende del av de vinylerte oljer A), den resterende del av de blokkerte oljer B), den resterende del av fyllstoffet F), og hele mengden av hydrogenorganopolysiloksanpolymeren E).

Ved å variere de mengder som anvendes av de forskjellige bestanddeler og viskositeten av polymerene for fremstilling av de to komponenter ordner man det slik at viskositene ikke er for høye, f.eks. høyest 20000 mPa.s ved 25°C.

Det er mulig at man kan komme frem til et stort antall løsninger for kondisjonering av de to komponenter som en funksjon av de anvendte mengder og antallet og naturen av bestanddelene som inngår i hver av de to komponenter. Det er imidlertid anbefalt at man i den ene av komponentene innblander hele mengde platinakatalysatoren G) og i den annen hele mengden av hydrogenorganopolysiloksanpolymer E).

De skum som oppnås fra blandinger i samsvar med oppfinnelsen anvendes på alle områder hvor det er nødvendig med en effektiv brannbeskyttelse.

I atomenergiverk forekommer hule vegger og tak for gjennomføring av elektriske kabler. Etter gjennomføring av kablene blir det tilbake et tomt rom som utgjør forbindelsessoner og disse er det nødvendig å tette. Blandingene i samsvar med oppfinnelsen egner seg spesielt godt for dette formål.

De egner seg også godt for fylling av det indre i bygningskonstruksjoner, tomrom f.eks. etter montering av kabler, luftekanaler og takkonstruksjoner.

De egner seg likeledes for tetting av hull og sprekker som viser seg i bygningskonstruksjoner av betong og murverk og i keramiske flisebelegg.

De egner seg også godt for anvendelse på områder hvor det anvendes myke og lette materialer som er motstandsdyktige mot antennelse og aldring, som f.eks. beskyttelse av elektroniske komponenter, fremstilling av støtdempere og møbelstopninger.

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

EKSEMPLER 1 - 6

Man anvender for fremstilling av skum to blandinger A₁ og B₁ som blandes i vektforholdet 1/1 ved tidspunktet for anvendelsen. De to blandinger tildannes fra bestanddeler valgt fra gruppene beskrevet i det foregående:

- en dimetylpolysiloksanolje blokkert i hver ende av kjeden med en vinyldimetylsiloksygruppe med:
- en viskositet 100000 mPa.s ved 25°C benevnt vinyllert dimetylolje V 100000
- en viskositet V 3500 mPa.s ved 25°C idet denne benevnes vinyllert dimetylolje V 3500
- en dimetylpolysiloksanolje blokkert i hver ende av kjeden med en trimetylsiloksygruppe med:
- en viskositet 1000 mPa.s. ved 25°C og som benevnes dimetylolje V 100
- en viskositet 100 mPa.s ved 25°C og som benevnes dimetylolje V 100
- en viskositet 50 mPa.s ved 25°C og som benevnes dimetylolje V 50
- en viskositet 20 mPa.s ved 25°C og som benevnes dimetylolje V 20

166331

20

- en dimetylpolysiloksanolje blokkert i hver ende av kjeden av kjeden ved et hydroksylradikal knyttet til ende-silisium-atomet med:

- en viskositet 3500 mPa.s ved 25°C, en antallsmidlere molekylvekt Mn omtrent 17500 og OH innhold på 0,2% og som benevnes hydroksylert dimetylolje V 3500

- en viskositet 750 mPa.s. ved 25°C og en antallsmidlere molekylvekt Mn omtrent 9500 og et innhold av OH på 0,35% og som benevnes hydroksylert dimetylolje V 750

- en viskositet 60 mPa.s ved 25°C og en antallsmidlere molekylvekt Mn omtrent 850 og et innhold av OH på 4% og som benevnes hydroksylert dimetylolje V 60

- en viskositet 35 mPa.s ved 25°C og antallsmidlere molekylvekt Mn omtrent 450, et innhold av OH på 9% og som benevnes hydroksylert dimetylolje V 35

- en 60% oppløsning av en harpiks MQ i toluen. Denne harpiks utgjøres av enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ og SiO_2 fordelt i et molart forhold $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/\text{SiO}_2$ på 0,6. Den omfatter 3,4% radikaler OH, dens Mn er omtrent 5000 (den har da 10 radikaler OH pr. mol). Den benevnes harpiks MQ med 3,4% OH.

- en 60% oppløsning av en harpiks MQ i toluen. Denne harpiks utgjøres av enheter $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ og SiO_2 fordelt i et molart forhold $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/\text{SiO}_2$ på 0,75. Den inneholder 1,3% radikaler OH, dens Mn er omtrent 6000 (den har da 4,5 radikaler OH pr. mol). Den benevnes harpiks MQ med 1,3% OH.

- En flytende harpiks fremstilt ved hjelp av følgende prosess:

I et destillasjonsapparat innføres 72% deler av 60% oppløsning i toluen av harpiksen MQ med 3,4% OH og 57 deler dimetylolje V 20 og hele blandingen oppvarmes ved 130°C ved

atmosfæretrykk. Apparatet settes deretter under et trykk på 25 mbar hvorved toluenet og spor av vann fjernes. Den oppnådde flytende harpiks som er praktisk fri for tolue har en viskositet på 750 mPa.s ved 25°C. Den inneholder 43% av harpiksen MQ og benevnes flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 3,4% OH og dimetylolje V 20.

- En flytende harpiks fremstilt ved hjelp av følgende prosess:

I et destillasjonsapparat innføres 68 deler 60% oppløsning i tolue av harpiksen MQ med 3,4% OH og 60 deler vinylert dimetylolje V 3500. Hele blandingen oppvarmes opp mot 140°C ved atmosfæretrykk og apparatet settes deretter under et trykk på 35 mbar. Man fjerner da tolue og spor av vann. Det blir tilbake en flytende harpiks med viskositet 55000 mPa.s ved 25°C inneholdende 40% av harpiks MQ. Denne benevnes flytende harpiks dannet fra harpikser MQ med 3,4% OH og vinylert dimetylolje V 3500.

- En flytende harpiks fremstilt ved hjelp av følgende prosess:

I et destillasjonsapparat innføres 68 deler 60% oppløsning i tolue av harpiksen MQ med 3,4% OH og 60 deler hydroksylert dimetylolje V 750. Man oppvarmer blandingen ved 140°C under atmosfæretrykk og setter deretter apparatet under et trykk på 30 mbar. Man fjerner da tolue og vannet. Det blir tilbake en flytende harpiks med viskositet 15000 mPa.s ved 25°C inneholdende 40% harpiks MQ. Denne benevnes flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 3,4% OH og hydroksylert dimetylolje V750.

- En flytende harpiks fremstilt ved hjelp av følgende prosess:

I et destillasjonsapparat innføres 68 deler 60% oppløsning i tolue av harpiks MQ med 1,3% radikaler OH og 60 deler hydroksylert dimetylolje V 750. Hele blandingen oppvarmes

166331

22

ved 130°C ved redusert trykk som stabiliseres mot 35 mbar. Vann og toluen fjernes. Det blir tilbake en flytende harpiks med viskositet 16000 mPa.s ved 25°C inneholdende 40% harpiks MQ. Denne benevnes flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 1,3% OH og hydroksylert dimetylolje V 750.

- En flytende harpiks som utgjøres av enheter $\text{HC}_3\text{SiO}_{1,5}$ og $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ med forhold CH_3/Si 1,3 og med 2,5% radikaler OH, med viskositet 5500 mPa.s ved 25°C, antallsmidlere molekylvekt M_n 3500 (denne har da 5,1 radikaler OH pr. mol). Denne benevnes flytende harpiks med 2,5% OH og CH_3/Si 1,3.

- En lineær metylhydrogenpolysiloksanpolymer med viskositet 25 mPa.s ved 25°C som utgjøres av omtrent 50 metylhydrogen-siloksyenheter blokkert i hver ende av kjeden med en trimetylsiloksygruppe. Den benevnes metylhydrogenpoly-siloksanpolymer

- Malt kvarts med midlere partikkeldiameter 5 μm . Denne benevnes malt kvarts.

- En deig av karbonblack som utgjøres av 15% carbonblack uten svovel og 88% dimetylolje V 20. Den benevnes deig av carbon black.

- En katalytisk oppløsning inneholdende 0,25% platinametall. Denne oppløsning fremstilt ved omrøring ved vanlig temperatur av en blanding omfattende 0,6 deler klorplatinasyre, 10 deler isopropanol, 55 deler xylen, 6 deler 1,1,3,3-tetrametyl 1,3-divinyldisiloksan. Denne benevnes katalytisk oppløsning med 25% platina.

- En blanding av metylvinylcyklopolysiloksaner inneholdende 90% 1,3,5,7-tetrametyl 1,3,5,7-tetravinylcyklotetrasiloksan. Denne benevnes metylvinylcyklopolysiloksan.

Med hensyn til fremstillingen av skum og deres fysikalske egenskaper bemerkes:

- Viskositeten av hver av delene A₁ og B₁
- Størkningstiden, dvs. tiden for dannelselse av skummet beregnet fra det tidspunkt hvor de to deler A₁ og B₁ blandes.
- Volumvekten av skummet
- Det gjennomsnittlige antall hydrosylradikaler pr. mol (benevnt OH/mol) beregnet i blandingen omfattende hele mengden av hydroksylerte organopolysiloksanpolymerer anvendt i hver sammensetning av skummet.

Disse hydroksylerte organopolysiloksanpolymerer velges fra gruppen av hydroksylerte dimetyloljer V 3500, V 750, V 60, V 35, videre harpikser MQ med 3,4 og 1,3% OH og den flytende harpiks med 2,5% OH og CH₃/Si 1,3.

Man betrakter videre for beregningen av verdien av forholdet OH/mol at harpiksene MQ med 3,4 og 1,3% OH etter reaksjon med dimetyloljen V 20, eller den vinylerte dimetyloljen V 3500 eller den hydroksylerte dimetylolje V 750 skal bevare deres utgangsegenskaper. Dette gjelder også for oljene som reagerer med harpiksene.

- Det molare forhold SiH/SiOH (benevnt H/OH) basert på utgangs-reaksjonskomponentene, dvs. metylhydrogenpolysiloksanpolymeren og de hydroksylerte organopolysiloksanpolymerer.
- Videre bestemmes flammemotstandsevnen for skummet.

For å bestemme denne motstand fremstilles først ved støpning en skumsylinder med 100 mm høyde og 70 mm diameter. Etter aldring i 1 uke i vanlig luft anbringes skummet vertikalt over en spissflamme fra en Meker-gassbrenner.

Bunnen av skumsylinderen anbringes 1 cm over konusen for flammen ved 1000°C. Sylinderen opprettholdes under disse betingelser i 3 timer. Man undersøker deretter tilstanden

166331

24

for skummet og bestemmer, om skummet fremdeles eksisterer, den del av skummet som fremdeles er intakt. Man noterer likeledes tilstanden for den brente del, spesielt egenskapene med hensyn til aske: sprøhet, liten sprøhet.

Alle disse resultater såvel som sammensetningene A_1 og B_1 for de forskjellige sammensetninger av skummet er oppsatt i den etterfølgende tabell. De 6 eksempler som inngår i oppfinnelsens ramme er benevnt E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 og E_6 og de 4 eksempler som tjener til sammenlikning utenfor oppfinnelsens ramme er benevnt C_1 , C_2 , C_3 og C_4 .

	E.1	E.2	E.3	E.4	E.5	E.6	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Vinylert dimetylololje V 100000	160	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vinylert dimetylololje V 3500	390	400	300	400	500	390	500	490	265	390
Dimetylololje V 1000										
Dimetylololje V 100	60	300	60	300	84	300	140	230	60	300
Dimetylololje V 50										
Hydroksylert dimetylololje V 3500			140	230	230	84	140	230		
Hydroksylert dimetylololje V 750			210		450	58				
Hydroksylert dimetylololje V 60	275	200	100	275	275		100	100	350	500
Hydroksylert dimetylololje V 35	22	10		23	40				40	25
Flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 3,4% OH og dimetylololje V 20								250		
Flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 3,4% OH og vinylert dimetylololje V 3500									375	
Flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 3,4% OH og hydroksylert dimetylololje V 750	375	500	375		375					
Flytende harpiks dannet fra harpiks MQ med 1,3% OH og hydroksylert dimetylololje V 750				375						
Flytende harpiks med 2,5% OH og CH ₃ /Si 1,3	160	160	130	160	200					
Metylhydrogenpolysiloksanpolymer	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Malt kvarts	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Deig av carbon-black	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
0,25% Pt-katalytisk oppløsning										
Metylvinylcyklopolysiloksan	0,5				0,5			0,5		
Viskositet mPa.s ved 25°C	2400	400	6800	400	2500	900	3000	400	1000	3000
Størkningstid i s	90	70	90	90	190	100	90	110	120	70
Spesifik vekt i kg/m ³	270	250	250	270	270	330	240	310	310	280
OH/mol	4	8,5	2,9	2,8	2,9	5,6	2	2,7	2	2
H/mol	4,6	2	3,2	6,7	6,2	7,1	5,2	5,2	11,9	11,9
Flammemotstandsevne	302	302	302	302	35	28	25	25	10	15

* Andel tilsvarende ikke-brent andel (av skummet) asken lite sprø

** Skum som er fullstendig oppbrent, 5000 aske

166331

26

- Man bemerker i henhold til de resultater som er innført i tabellen at skummet i eksemplene E.1 - E.5 er bemerkelsesverdige resistente overfor forbrenning. Skummet i eksempel E.6 har litt mindre motstandsevne og skriver seg fra den samme sammensetning som i eksempel E.1 med unntagelse av at den hydroksylerte dimetylolje V 35 ikke anvendes. Fraværet av denne olje med lav viskositet nedsetter i noen grad celledannelsen slik at skummet får en mere grov struktur og en høyere densitet.

- Som tidligere indikert er eksemplene C.1 - C.4 gitt for sammenlikning.

Sammensetningen gitt i eksempel C.1 er forskjellig fra sammensetningen i eksemplene E.1 - E.6 ved fravær av flytende harpiks. Den inneholder imidlertid en dimetylolje V 50 og en hydroksylert dimetylolje V 60. Den har pga. at den ikke omfatter hydroksylerte organopolysiloksanpolymerer med lineær struktur et antall OH pr. mol på 2.

Dette fører til et skum hvor flammemotstandsevenen er dårligere enn i skummene i eksemplene E.1 - E.6. Denne nedsatte motstand som fremgår av kommentarene i tabellen, påvises enda tydeligere ved den etterfølgende test som praktisk reproducerer betingelsene med nedbrytning av brannsikringselementer ved industrielle anvendelser, under et brannforløp.

I en kasse som utgjøres av et parallelepiped av smijern med dimensjoner 400 x 250 mm anbringes en skumblokk med hovedsakelig de samme dimensjoner idet blokken er fremstilt fra skumblandingen fra eksempel E.1.

Kassen anbringes horisontalt på en ovn på toppen av denne og i denne stilling slår flammene mot de 2 store parallelle sideflater av skumblokken idet ovnens flammekonus, med temperatur 1100°C, blir liggende 1 cm fra den store sideflate som vender mot ovnen.

166331

27

Skummet i eksempel E.1 tåler oppvarmingstesten i 180 minutter. Ved slutten av denne periode er skummet forkullet i en tykkelse på omtrent 180 mm idet resten av skummet har bevart sin mykhet og sine initiale egenskaper.

Dette forsøk gjentas idet skummet fra eksempel E.1 erstattes med skummet fra sammenlikningseksempel C.1. Etter 150 minutters oppvarming er skummet forkullet gjennom hele tykkelsen og det tilfredsstillende således ikke kravet om å motstå flammen i 3 timer.

- Blandingen fremstilt for sammenlikningseksempel C.2. fører til et skum som er meget lite motstandsdyktig mot forbrenning og dette skyldes 2 faktorer:

(1) Anvendelsen av en flytende harpiks fremstilt ved oppvarming av en harpiks MQ med 3,4% OH med en dimetylolje V 20. Denne olje er lite eller ikke reaktiv overfor harpiksen MQ.

(2) Fravær av en passende mengde dimetylolje av type V 1000, V 100, V 50 idet mengden av dimetylolje V 20 som tilføres for anvendelse av den flytende harpiks er vesentlig lavere enn den tidligere nevnte nedre grense.

- Blandingen fremstilt for sammenlikningseksempel C.3 fører til et skum med bedre kvalitet enn det som fremstilles fra blandingen f.eks. C.2. Dette skum har imidlertid en enda lavere brannmotstandsevne og den vesentlige grunn til denne er anvendelse av en flytende harpiks fremstilt ved oppvarming av en harpiks MQ med 3,4% OH og en vinylert dimetylolje V 3500 (denne olje kan betraktes som lite reaktiv overfor harpiksen MQ).

- Blandingen fremstilt for sammenlikningseksempel C.4 omfatter hovedsakelig bestanddelene i blandingen f.eks. E.2, men inneholder ikke den flytende harpiks dannet fra harpiksen MQ med 3,4% OH og den hydroksylerte dimetylolje V 750. Skummet

166331

28

fra denne blanding har en middelmådig motstand mot forbrenning.

Med hensyn til verdiene for de spesifikke vekter av skum fra blandingene i eksemplene E.1 og E. 6 og blandingene i sammenlikningseksemplene C.1 - C.4 konstanteres at nærvær eller fravær av flytende harpiks i disse blandinger ikke har noen særlig innvirkning på denne verdi. Blandingene i eksempel C.1 og C.4, uten flytende harpiks, fører således til skum med en volumvekt i kg/m^3 på henholdsvis 240 og 280 som er nær verdiene for skum fra blandingene i eksemplene E.1 - E.5.

PATENTKRAV

1. Organopolysiloksanblandinger som kan omdannes til flammemotstandsdyktig skummaterial, karakterisert ved at de inneholder:

A) 100 deler av en diorganopolysiloksanolje, blokkert i hver ende av kjeden med en vinyldiorganosiloksygruppe, hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, n-propyl, vinyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 100 - 250 000 mPa.s ved 25°C,

B) 50 - 100 deler av en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med en triorganosiloksygruppe hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 10 - 5000 mPa.s ved 25°C,

C) 25 - 180 deler av en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med et hydroksylradikal, hvor de organiske radikaler knyttet til silisiumatomer er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 5 - 10 000 mPa.s ved 25°C,

D) 10 - 150 deler av en flytende harpiks valgt blant gruppen som utgjøres av:

(1i) en harpiks med enheter med formel $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ og $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, med forhold CH_3/Si fra 1,1 - 1,6, med et vektinnhold fra 1 - 6 % hydroksylradikaler knyttet til silisiumatomer, med viskositet 1500 - 20 000 mPa.s ved 25°C,

(2i) et reaksjonsprodukt fremstilt fra

- en oppløsning i et organisk løsningsmiddel av en silikonharpiks med enheter med formel $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$ og SiO_2 hvor det molare forhold $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}/\text{SiO}_2$ er fra 0,4 - 1,2, med 0,6 - 5,5 mol% av hydroksylradikalene knyttet til silisiumatomer og fra en diorganopolysiloksanolje blokkert i hver kjedeende med et hydroksylradikal knyttet til silisium-endeatomene, hvor de organiske radikaler knyttet til silisium er valgt blant metyl, etyl, fenyl, 3,3,3-trifluorpropyl, med viskositet 10 - 4000 mPa.s ved 25°C

- ved oppvarming av blandingen av de to reaksjonskomponenter, idet vektforholdet mellom silikonharpiks/diorganopolysiloksanolje er fra 0,1 - 1,0 ved en temperatur over 80°C i den tid som er nødvendig for å fjerne det organiske løsningsmiddel, og

(3i) blandingen av harpiksen (1i) med reaksjonsproduktet (2i), idet vektforholdet harpiks (1i) /reaksjonsprodukt (2i) er fra 0,2 - 5,

E) 10 - 40 deler av et flytende organohydrogenpolysiloksan med minst 3 SiH pr. mol,

F) 30 - 90 deler av et uorganisk og/eller metallisk fyllstoff, og

G) 0,001 - 0,05 deler av platinametall i form av et organisk og/eller uorganisk derivat av platina.

2. Blanding som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen av oljer

166331

30

C) og harpikser D) har mer enn 2,5 hydroksylradikaler pr. mol.

3. Blanding som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at det molare forhold mellom radikaler SiH tilført med polymeren E) til hydroksylradikaler tilført med oljene C) og harpiksene D) er fra 1,2 -25.

4. Blanding som angitt i krav 1 - 3, karakterisert ved at oljen B er dannet av en blanding av en olje med viskositet 15 - 100 mPa.s ved 25°C og en olje med viskositet 100 - 2500 mPa.s ved 25°C.

5. Blanding som angitt i krav 1 - 4, karakterisert ved at oljen C) er dannet av en blanding av en olje med viskositet 5 - 150 mPa.s ved 25°C og en olje med viskositet 300 - 8000 mPa.s ved 25°C.

6. Blanding som angitt i krav 1 - 5, karakterisert ved at harpiksene (i) har minst 2,9 hydroksylradikaler pr. mol.

7. Blanding som angitt i krav 1 - 6, karakterisert ved at reaksjonsproduktet (2i) er fremstilt fra en harpiks MQ som har enheter $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ og SiO_2 fordelt i det molare forhold $(CH_3)_3SiO_{0,5}/SiO_2$ fra 0,4 - 1,2, foretrukket fra 0,5 til 1,1 og med en vektmengde fra 0,8 til 5 % av hydroksylradikalet knyttet til silisiumatomer.

8. Blanding som angitt i krav 1 - 7, karakterisert ved at harpiksen MQ har minst 2,8 hydroksylradikaler pr. mol.

9. Blanding som angitt i krav 1 - 8, karakterisert ved at den ytterligere om-

166331

31

fatter 0,005 - 5 deler av en inhibitor overfor platinakatalysatoren G) for hver 100 deler vinylert olje A).

10. Blanding som angitt i krav 1 - 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den foreligger før
bruken i form av en to-komponentblanding.