

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 832768 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **832768**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08L**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.01.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.08.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.08.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.01.1983** PCT/US1983/000060  
Internationell ansökan - International  
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority  
29.01.1982 US 344\_167

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • General Electric Company, One River Road, Schenectady, NY 12345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Frye, Robert Bruce, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

**2 • Torkelson, Arnold, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Tulta pidättäviä metallisilikonaiaineita polyolefiineja varten.**

**Eld retarderande metallsilikonämnen för polyolefiner.**

Tulta pidättäviä metallisilikoniaineita polyolefiineja varten

#### Keksinnön tausta

5 Keksinnön kohteena on tulta pidättäviä yhdistelmiä, jotka ovat orgaanisen polymeerin, tiettyjen tehokkaiden pienviskoosisten silikonipolymeerien ja 6-20 hiiliatomia sisältävän ryhmän IIA metallikarboksylattisuolan seoksia.

Ennen tätä keksintöä, kuten ovat osoittaneet Betts  
10 et al. US-patentissa nro 4 123 586, oli silikonikumin ja kaksiemäksisen lyijysuolan, kuten lyijyftalaatin seos teho-  
kas tulta pidättävänä aineena silloitettuja polyolefiineja varten. Alaan perehtyneet tietävät kuitenkin, että monien lyijy-yhdisteiden tiedetään olevan myrkyllisiä. Siten on  
15 toivottavaa vähentää lyijyn käyttöä moniin käyttötarkoituksiin, erityisesti käyttötarkoituksiin elintarviketeollisuudessa, jossa lyijyä sisältävät aineet voivat synnyttää huomattavia elintarvikekulutusvaaroja.

On huomattava, että tämä keksintö on myös spesifinen  
20 parannus verrattuna MacLaury'n ja Holub'in keksintöön, joka on esitetty US-patentissa nro 4 273 691 ja johon tässä viitataan. Tuossa patentissa MacLaury et al. esittivät joukon uusia tulta pidättäviä yhdistelmiä ja tuotteita, jotka koostuivat yleensä polyolefiinista, tietyistä karbosyklisen  
25 happojen metallisuoloista sekä myös suuresta valikoimasta silikoniyhdistelmiä. MacLaury'n et al. esittämästä ja vaatimasta suuresta saatavissa olevien silikoniyhdistelmien ryhmästä he pitivät parhaana silikonikumien käyttöä. Silikonikumit ovat aineita, joilla on suhteellisen suuri viskositeetti; MacLaury et al. pitivät todella parhaana, että kumien läpätunkeutumisarvo on 400 - 4 000 tai suurempi.  
30

Sen tähden oli aivan yllättävää, kun tämän hakemuksen hakijat keksivät, että parantunut tulenpidättävyys kesto-  
muoveille voitiin saavuttaa suhteellisen pienviskoosisella  
35 silanolilla tai trimetyyli-silyyli-ketjusta suljetuilla polydiorganosiloksaani-nesteillä, joista silikoninesteainek-

sista jotkut ovat jonkin verran halvempia kuin MacLaury'n et al. suosittelat silikonikumit. Silanoliketjusta suljetut pienviskoosiset nesteet pyrkivät myös dispergoitumaan helpommin helpottaen siten tulta pidättävien yhdistelmien valmistusta verrattuna suurviskoosisten kumien käyttöön.

Silikonialalla ymmärretään hyvin, että vaikka silikonikumeilla ja -nesteillä on samanlaiset kemialliset aineosat, siitä huolimatta fysikaalisissa ominaisuuksissa on merkittäviä eroja näiden silikoniluokkien joukossa. Lisäksi, ennen tätä keksintöä ei olisi ollut ilmeistä, että tällaiset silikoinesteet, joita tässä selostetaan, suoriutuisivat merkittävästi paremmin tai edes yhtä hyvin tulta pidättävissä sovellutuksissa kuin aikaisemmin edullisina pidetyt silikonikumit.

Tämän keksinnön yhtenä kohteena on siten antaa kesto-  
muoviyhdistelmiä, joilla on suhteellisesti suurempi tulen  
pidättävyysaste kuin tähän asti saatavissa olleilla.

Toisena keksinnön kohteena on antaa pienviskoosisen silikoinesteen ja ryhmän IIA metallin karboksylaattisuolan yhdistelmä, joka on tehokas tekemään kesto-  
muovit tulta pidättäviksi.

Vielä on keksinnön yhtenä kohteena antaa menetelmä kesto-  
muovien tekemiseksi tulta pidättäviksi.

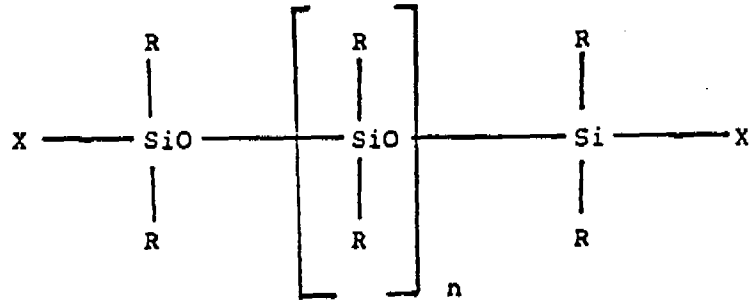
Nämä ja muut kohteet käyvät alaan perehtyneelle sel-  
viksi tämän selityksen ja patenttivaatimusten tarkastelemisen jälkeen.

#### Keksinnön yhteenveto

Valmistetaan tulta pidättävä yhdistelmä, joka sisältää painosta laskettuna:

- (A) 60-98 % kesto-  
muovia;  
(B) 1-20 % ryhmän IIA metallin karboksyylihapposuolaa, joka sisältää 6-20 hiiliatomia;  
(C) 1-20 % silikoinestettä, jolla on pääasiallisesti keskimääräinen kaava:

5



10 jossa jokainen R on itsenäisesti substituoitu tai substi-  
 tuoimaton orgaaninen radikaali, joka edullisesti on metyyli-  
 radikaali, X on R tai radikaali, joka on valittu hydroksyyli-  
 tai alkoksyyliradikaaleista, ja n on kokonaisluku si-  
 15 600 000 senttipoisia 25°C:ssa.

Keksinnön kuvaus

Tämä keksintö perustuu havaintoon, että ryhmän IIA  
 alkuaineiden tiettyjä karboksyylihapposuoloja, kuten mag-  
 nesiumstearaattia, voidaan käyttää yhdessä tiettyjen pien-  
 20 viskoosisten silikoinesteiden kanssa antamaan parannettuja  
 tulen pidättävyysominaisuuksia joukolle erilaisia orgaani-  
 sia polymeerejä, kuten polyolefiineille, polyestereille,  
 polykarbonaateille, polyamideille, polystyreeneille jne.  
 (joita tämän jälkeen yhteisesti nimitetään "kestomuoveiksi").  
 25 On keksitty, että joukon tällaisia orgaanisia polymeerejä  
 tulen pidättävyysominaisuuksia voidaan olennaisesti paran-  
 ttaa, kuten happi-indeksi-arvoilla ja vaakapolttajoilla  
 (HBT) osoitetaan, kun tällaisen ryhmän IIA karboksyylihappo-  
 posuolan ja silikoinesteen edellä mainittu yhdistelmä yh-  
 30 distetään tällaisiin orgaanisiin polymeereihin.

Ajatellaan, että orgaanisia polymeerejä, joita voi-  
 daan käyttää tämän keksinnön tulta pidättävien yhdistelmien  
 valmistukseen, ovat esimerkiksi suurpaine-polyeteeni (LDPE),  
 jonka tiheys on 0,91 - 0,93 g/cm<sup>3</sup>; pienpaine-polyeteeni  
 35 HDPE), jonka tiheys on 0,94 - 0,97 g/cm<sup>3</sup>; polypropeeni,  
 jonka tiheys on n. 0,91 g/cm<sup>3</sup>, polystyreeni, LEXAN<sup>R</sup>

polykarbonaatti ja VALOX<sup>R</sup> polyesteri, joita kumpaakin valmistaa General Electric Company sekä muut polymeerit, kuten polyamidit, ionomeerit, polyuretaanit, akrylinitriilin, butadieenin ja styreenin ko- ja terpolymeerit; samoin kuin  
 5 myös akryylihapo, polybuteeni, ionomeeri, asetaalihartsi, eteeni-vinyyliaasettaatti ja polymetyylipenteeni, joustava polyvinyylidikloridi (mutta ei jäykkä PVC) sekä polyfenyleenioksidit jne.

Käsite "pienviskoosiset silikoninesteet" käsittää  
 10 pääasiallisesti suoraketjuisia polydiorganosiloksaaneja, jotka koostuvat pääasiallisesti kemiallisesti yhdistyneistä yksiköistä, joilla on kaava:



20 jossa R on yksivalenssinen orgaaninen radikaali. Nämä orgaaniset radikaalit valitaan tavallisesti ryhmästä, joka käsittää C<sub>(1-8)</sub> alkyyliradikaaleja, C<sub>(6-13)</sub> aryyli-radikaaleja, tällaisten radikaalien halogenoituja johdannaisia, syaani-alkyyliradikaaleja jne. Joka tapauksessa edellä mainitut  
 25 polydiorganosiloksaanit ovat edullisesti polydimetyylisiloksaaneja, jotka voivat sisältää n. 0,05 - 15 mooli-% metyyli-vinyylisiloksiyksiköitä, laskettuna kemiallisesti yhdistyneiden diorganosiloksiyksiköiden kokonaismoolimäärästä. Edellä mainitut polydiorganosiloksaanit ovat edullisesti  
 30 silanolin tai trimetyylisilyyli-ketjusta suljettujen siloksaaninesteiden muodossa, joilla on sopiva viskositeetti 2 000 - 600 000 senttipoisissa 25<sup>o</sup>C:ssa. Edellä mainituista aineksista aryyliä sisältävät siloksaanit ovat vähemmän edullisia.

35 Ryhmän IIA metallin karboksyylihapposuoloja, joita voidaan käyttää hyväksi tämän keksinnön käytännössä, ovat

esimerkiksi magnesiumstearaatti, kalsiumstearaatti, bariumstearaatti, strontiumstearaatti. Muiden karboksyylihappojen suoloja ovat isostearaatti, oleaatti, palmitaatti, myristaatti, laktaatti, undekyleenihappo, 2-etyyliheksanoaatti, pivaleaatti, heksanoaatti jne.

Edellä mainittujen aineosien lisäksi tämän keksinnön tulta pidättävät yhdistelmät voivat sisältää lisäaineosia, kuten täyteaineita, hapettumisen estoaineita ja muita lisäaineita. Erikoistapauksissa voidaan käyttää myös sellaisia aineosia kuin dekabromidifenyylietteriä, antimonioksidia, prosessikäsittelyapuaineita ja savea. Jos halutaan, voidaan käyttää kuuma-aktivoituja peroksiedeja, kun orgaanisena polymeerinä käytetään polyolefiineja. Sopivia reaktiokykyisiä peroksiedeja on esitetty US-patenteissa nro 2 888 424, 3 079 370, 3 086 966 ja 3 214 422. Sopivia peroksidi-sil-  
loitusaineita ovat orgaaniset tertiaariset peroksidit, jotka hajoavat yli n. 296°F:n (146°C:n) lämpötilassa ja antavat siten vapaaradikaaleja. Orgaanisia peroksiedeja voidaan käyttää määrissä n. 2-8 paino-osaa peroksidia 100 osaa kohti orgaanista polymeeriä. Eräs edullinen peroksidi on dikumyyliperoksidi, samalla kun voidaan käyttää muitakin peroksiedeja, kuten firman Hercules, Inc. VulCup<sup>R</sup>, para- ja meta- $\alpha,\alpha$ -bis(t-butyyliperoksi)di-isopropylibentseenin seosta jne. Kovetuslisäaineita, kuten triallyylisyaaniuraattia voidaan käyttää määrissä n. 5 paino-osaan asti kovetuslisäainetta 100 osaa kohti polymeeriä, jos niin halutaan. Polyolefiineja voidaan säteilyttää suurenergisillä elektroneilla, röntgensäteillä ja niiden kaltaisilla lähteillä.

Tämän keksinnön käytännössä tulta pidettäviä yhdistelmiä voidaan valmistaa sekoittamalla yhteen orgaaninen polymeeri silikoninesteen ja ryhmän IIA karboksyylihapposuo-  
lan kanssa, jota tämän jälkeen nimitetään "ryhmän IIA suolaksi", jonkin tavanomaisen seostus- tai sekoituslaitteen, kuten Banbury-sekoittimen tai kaksitelakumisekoittimen avulla. Nimenomaisten aineosien sekoittamisjärjestys ei näytä olevan ratkaiseva, alaan perehtyneet pystyvät kuitenkin

optimoimaan tässä tarkoitettut tulta pidättävät yhdistelmät ilman liiallista kokeilemistä.

Edullisesti kaikki aineosat muokataan yhdessä, paitsi niitä, jotka ovat herkkiä lämpötiloille väliltä n. 300<sup>o</sup>F (149<sup>o</sup>C) - n. 400<sup>o</sup>F (204<sup>o</sup>C), kuten kuumassa hajoavia peroksijohdannaisia. Aineosat ovat siten lämpötilassa, joka on riittävä pehmentämään ja plastisoimaan nimenomaisen orgaanisen polymeerin mikäli mahdollista. Eräs tehokas menettelytapa olisi esimerkiksi sekoittaa edellä mainitut aineosat tasaisesti sopivassa lämpötilassa orgaanisen peroksidin poissaollessa ja sitten yhdistää orgaaninen peroksidi alemmassa lämpötilassa sen tasaisesti yhdistämiseksi seokseen.

Eri aineosien osuudet voivat vaihdella laajalti riippuen aiotusta nimenomaisesta käyttötarkoituksesta. Esimerkiksi tehokasta tulen pidättävyyttä varten voidaan käyttää 100 osaa kohti orgaanista polymeeriä n. 0,5 - 20 osaa silikoninestettä ja 0,5 - 20 osaa ryhmän IIA suolaa. Kuitenkin suuremmat tai pienemmät määrät voivat riittää erikoiskäyttötarkoituksiin. Kuten edellä esitettiin, voidaan sisällyttää muita lisäaineita. Antimonioksidia voidaan käyttää määrässä 1-10 osaa ja orgaanisia halogeeniyhdisteitä 5-30 osaa 100 osaa kohti orgaanista polymeeriä. Voidaan käyttää myös lujittavia ja ei-lujittavia täyteaineita.

Tämän keksinnön tulta pidättävä yhdistelmä voidaan suulakepuristaa kuljettimelle ja erikoistapauksissa silloittaa riippuen siitä, onko orgaanista peroksidi-kovetusainetta läsnä. Tietenkin on olemassa lukuisia muita käyttötarkeitä, joissa tämän keksinnön tulta pidättäviä yhdistelmiä voidaan käyttää hyvin edullisesti. Tällaisia aineksia voidaan menestyksellisesti muovata, suulakepuristaa tai puristaa jne. lukuisten hyödyllisten tuotteiden muodostamiseksi, kuten puristeiden, levyjen, nauhakudoksen, kuitujen ja suuren joukon muita tulta pidättäviä muovi- tai polyolefiinituotteiden muodostamiseksi. Siten tämän keksinnön tulta pidättäviä yhdistelmiä voidaan käyttää myös sellaisiin käyttötarkoituksiin kuin laitekotelot, hiusten kuivaajat,

TV-kotelot, savun ilmaiset jne., autosisäseinät, tuulet-  
timet, moottorit, sähkökomponentit, kahvinkeitin, pump-  
pukotelot, koneet jne. Tällaisia tulta pidättäviä yhdistel-  
miä voitaisiin käyttää myös kankaissa, tekstiileissä ja ma-  
5 toissa sekä myös moniin muihin käyttötarkoituksiin.

Jotta alaan perehtyneet pystyvät paremmin käyttämään  
tätä keksintöä, annetaan seuraavat esimerkit valaisemaan,  
mutta ei rajoittamaan sitä. Kaikki osat on laskettu painos-  
ta.

10 Esimerkki 1

Seos, jossa oli 8 g hydroksipäätteistä suoraketjuista  
polydimetyylisiloksaaniöljyä, jonka viskositeetti oli n.  
100 000 cps 25°C:ssa, ja 12 g magnesiumstearaattia (Mg Ster.),  
sekoitettiin 180 g:n kanssa suletettua polypropeenä  
15 (Hercules Pro-Fax 6523) ja muottipuristettiin. Syntyneellä  
muovilla oli suurempi rajoittava happi-indeksi (LOI=27)  
kuin Pro-Fax 6523:lla yksinään (LOI=18). Lisäksi 1/8" x  
1/2" x 6":n seostetun muovin testisuikaleet sammuiivat itses-  
tään vaakapolttotestissä. Muut silikonipolymeerit, joilla  
20 ketjupituus ja viskositeetti vaihtelivat, kuten VISCASIL<sup>R</sup>  
100M, nostivat myös polypropeenin LOI:ia ja saivat joissa-  
kin tapauksissa muovin sammumaan itsestään vaakapolttotes-  
tissä.

Taulukossa I verrataan happi-indeksiarvoja eri yh-  
25 distelmille. Kaikissa tapauksissa polypropeeni oli Hercules  
Pro-Fax 6523. Sekoittaminen suoritettiin Brabender-sekoitti-  
mella 400°F:ssa (204°C:ssa) ja leikattiin muottipuristettu-  
ja levyjä (1/8" x 6" x 6"). SE-33 on suurviskoosinen sili-  
konikumi, jota on saatavissa General Electric'istä ja sitä  
30 käytetään vertailua varten MacLaury'n et al. tapaan.

Taulukko I

## Lisäaineet

	(Paino-%:eina polypro- peenista)	Happi-indeksi	2" vaakapoltto
5	ei käytetty	n. 18	kulunut 150 s:ssa
	6 % magnesiumstea- raattia	n. 18	kulunut 258 s:ssa
	4 % silikonikumia (SE-33)	17,7	kulunut 172 s:ssa
10	4 % SE-33 + 6 % Mg Ster.	26	sammuu itsestään 29 s:ssa
	4 % siloksaania 1 + 6 % Mg Ster.	26	sammuu itsestään 56 s:ssa
	8 % siloksaania 1 + 12 % Mg Ster.	27	sammuu itsestään 32 s:ssa
15	4 % siloksaania 2 + 6 % Mg Ster.	27,3	sammuu 90 s:ssa
	4 % siloksaania 3 + 6 % Mg Ster.	26,5	vaihteleva
20	4 % siloksaania 4 + 6 % Mg Ster.	25,2	kulunut 90 s:ssa
	4 % VISCASIL 100M + 6 % Mg Ster.	24,1	sammuu itsestään 61 s:ssa

Huomautuksia:

25 Taulukossa I luetellut siloksaaninesteet (1-4) ovat pääasiallisesti suoraketjuisia hydroksiketjusta suljettuja polydimetyylisiloksaaneja, joiden viskositeetit vaihtelevat 25<sup>o</sup>C:ssa seuraavasti:

	siloksaani 1 - likimääräisesti	100 000 cps
30	siloksaani 2 - likimääräisesti	12 100 cps
	siloksaani 3 - likimääräisesti	2 800 cps
	siloksaani 4 - likimääräisesti	950 cps

Tässä käytetty happi-indeksi-testimenetelmä on ASTM 2863-77:n mukainen. Vaakapolttotesti on pääasiallisesti samanlainen kuin ASTM D635-81. Suuremmat happi-indeksi-arvot osoittivat suurempia tulen pidättävyysasteita.

35

Esimerkki 2

Valmistettiin seuraavat yhdistelmät jauhamalla ensin silikoni ja magnesiumstearaatti yhteen tahnan muodostamiseksi. Tämä tahna sekoitettiin sitten sulatettuun polypropeeniin (Hercules Pro-Fax 6523) käyttäen kaksitelasekoitin 375<sup>o</sup>F:ssa (190,5<sup>o</sup>C:ssa). Silikoninesteiden suhteellisen alhainen viskositeetti antoi tahnan, joka sekoittui helposti sulaan polypropeeniin. Seostettu aines muottipuristettiin 375<sup>o</sup>F:ssa (190,5<sup>o</sup>C:ssa) "taulunkehys"-muottiin muodostamaan 10 1/8" x 6 " x 6":n levyjä. Näistä levyistä leikattuja suikaleita (1/8" x 1/2" x 6") käytettiin vaakapolttotestissä ja rajoittavan happi-indeksin mittaamiseen.

Yhdistelmä

- A Profax 6523
- 15 B 180 g Pro-Fax 6523 ja 8 g silikonikumia<sup>1</sup> ja 12 g magnesiumstearaattia
- C 180 g Pro-Fax 6523 ja 8 g silikoni<sup>2</sup>-nestettä ja 12 g magnesiumstearaattia
- D 180 g Pro-Fax 6523 ja 8 g VISCASIL 100 M<sup>3</sup> ja 12 g magnesiumstearaattia
- 20 E 180 g Pro-Fax 6523 ja 8 g General Electric SF-1147<sup>4</sup> ja 12 g magnesiumstearaattia

Huomautuksia

25 1 - polydimetyylisiloksaanikumi, jossa on 0,2 mooli-% kemiallisesti yhdistyneitä metyyli-vinyylisiloksi-yksiköitä ja jonka läpätunkeutuminen on 1600:n ja 2500:n välillä.

2 - silanolisuljettu polydimetyylisiloksaanipolymeeri, jonka nimellisviskositeetti on 90 000 - 150 000 senttipaisia (90-150 pascalsekuntia).

30 3 - 100 000 senttistokin polydimetyylisiloksaanineste, trimetyylisilyylisuljettu (ts. M-suljettu) (saatavissa General Electric'istä).

4 - 50 senttistokin metyylialkyyli-polysiloksaanineste (General Electric).

	Yhdistelmä	Happi-indeksi	2" vaakapoltto
	A	18,0	kulunut 150 s:ssa, liekehtiviä tippoja
5	B	24,7	sammunut itsestään 16-41:ssa, ei tippoja
	C	26,5	sammunut itsestään 42-69:ssa s:ssa, ei tippoja
	D	24,1	sammunut itsestään 59-63 s:ssa, ei tippoja
10	E	-	kulunut 116-120 s:ssa, liekehtiviä tippoja

Rajoittava happi-indeksitesti suoritettiin ASTM 2863-77:n mukaisesti. Vaakapoltto suoritettiin sytyttämällä 1/8" x 1/2" x 6":n ainesuikale, joka oli toisesta päästään 15 kiinnitetty vaakasuoraan asentoon. Jos aines sammutti itsensä ensimmäisen puolen tuuman aikana, merkittiin aika muistiin. Jos palaminen jatkui ensimmäisen puolen tuuman ylitse, palamisnopeus ajoitettiin seuraavalle kahdelle (2) tuumalle.

Nämä tulokset osoittavat, että MacLaury'n et al. 20 edullisena pitämien suurmolekyylipainoisten silikonikumien tulta pidättävä ominaisuus on myös suhteellisen pienviskosisella silanolilla suljetuilla silikonipolymeereillä ja M-suljetuilla silikoninesteillä, jotka ovat helpommin sekoitettavissa muoviin kuin suurmolekyylipainoiset kumit.

### 25 Esimerkki 3

Seuraavat yhdistelmät sekoitettiin ja muottipuristettiin, kuten esimerkissä 2.

Yhdistelmät

	Pro-Fax 6523	Metallisaippua	Silikoni
	A 180 g	12 g Mg-stea- raattia	8 g 90-150 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>1</sup>
5	B 180 g	18 g Mg-stea- raattia	8 g 90-150 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>1</sup>
	C 180 g	12 g Al-tri- steearaattia	8 g 90-150 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>1</sup>
10	D 180 g	12 g Al-tri- steearaattia	8 g 90-15 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>1</sup>
	E 180 g	12 g Mg-stea- raattia	8 g 15-30 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>2</sup>
	F 180 g	12 g Mg-stea- raattia	8 g 2,5 - 3,5 pascalsekunnin polymeeriä
15	G 180 g	12 g Sn(II)- palmitaattia	8 g 90-150 pascalsekunnin po- lymeeriä <sup>1</sup>
	H 150 g	10,4 g Mg-stea- raattia	6,8 g kumia <sup>4</sup> + 8,6 g Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>5</sup> + 24,2 g dekabromidifenyyliok- sidia <sup>6</sup>
20	I 200 g	Pro-Fax PD-451 (V-2 asteista tulta pidättävää polypropeenaa)	

Huomautuksia:

- 1 - silanolisuljettu polydimetyylisiloksaanipolymeeri, 90-150 pascalsekuntia
- 25        2 - silanolisuljettu polydimetyylisiloksaanipolymeeri, 15-30 pascalsekuntia
- 3 - silanolisuljettu polydimetyylisiloksaanipolymeeri, 2,5 - 3,5 pascalsekuntia
- 4 - polydimetyylisiloksaanikumi, jossa on 0,2 mooli-%
- 30 kemiallisesti yhdistyneitä metyyliivinyyliisiloksiyksiköitä ja jonka läpituokeutuminen on 1600:n ja 2500:n välillä
- 5 - Baker-reagenssi
- 6 - saatavissa firmasta Great Lakes Chem. Corp.,

DE-83R

	Yhdistelmä	Happi-indeksi	2" vaakapoltto
	A	27,0	sammui 19-85 s:ssa liekehtivin tipoin
	B	24,4	sammui 18-44 s:ssa, ei tippoja
5	C	19,9	paloi 2" 84-93 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	D	19,9	paloi 2" 77-81 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	E	24,4	sammui 10-22 s:ssa, ei tippoja
10	F	23,9	sammui 28-41 s:ssa, ei tippoja
	G	-	paloi 2" 106-117 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	H	27,5	sammui 6-13 s:ssa, ei tippoja
15	I	28,2	sammui 6-28 s:ssa, satunnaisia liekehtiviä tippoja

Nämä tulenarkuustestitulokset osoittavat, että alempi-viskoosiset silikonit, joita käytettiin yhdistelmissä E ja F, toimivat yhtä hyvin kuin suurempiviskoosiset polymeerit, joita käytettiin A:ssa ja esimerkissä 1 käytetyssä kumissa. A:n huono suoriutuminen tässä nimenomaisessa kokeessa oli poikkeus ja on saattanut johtua riittämättömästä sekoittamisesta aiheutuneesta heterogeenisyydestä.

#### Esimerkki 4

Useita yhdistelmiä sekoitettiin ja muottipuristettiin mahdollisen tehostumisen havaitsemiseksi silikonineste/magnesiumstearaattiyhdistelmän ja tavanomaisen organohalidi/-antimonitrioksidi-tulta pidättävien aineiden välillä.

#### Yhdistelmät

- 30 A 180 g Pro-Fax 6523 ja 8 g silikoninestettä<sup>1</sup> ja 12 g Mg-stearaattia
- B 160 g Pro-Fax 6523 ja 16 g silikoninestettä<sup>1</sup> sekä 24 g Mg-stearaattia
- C 180 g Pro-Fax 6523 ja 4 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sekä 16 g dekabromidifenyylioksidia<sup>2</sup>
- 35 D 160 g Pro-Fax 6523 ja 8 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sekä 32 g dekabromidifenyylioksidia<sup>2</sup>

E 160 g Pro-Fax 6523 ja 8 g silikoninestettä<sup>1</sup> sekä 12 g Mg-stearaattia ja 4 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sekä 16 g dekabromidifenyylioksidia<sup>2</sup>

F 200 g Pro-Fax 6523

5 Muottipuristetut näytteet saatiin rajoittavaan happi-indeksitestiin (ASTM D2863-77), Underwriters Laboratories UL-94 pystypolttotestiin ja vaakapolttotestiin.

Huomautuksia:

10 1 - silanolisuljettu polydimetyylisiloksaani, jonka nimellisviskositeetti on 90 000 - 150 000 senttipoisia (90-150 pascalsekuntia)

2 - saatavissa firmasta Great Lakes Chemical Co.

	Yhdistelmä	LOI	Vaakapoltto	UL-95 pystypoltto
15	A	25,2	sammui 7-10 s:ssa, ei tippumista	sammui 34-143 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	B	24,2	sammui 8-11 s:ssa, ei tippumista	sammui 69-187 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	C	21,0	kului liekehtivin tipoin	sammui 120 s:ssa, liekehtiviä tippoja
20	D	22,8	sammui 57-78 s:ssa, liekehtiviä tippoja	sammui 6-231 s:ssa, liekehtiviä tippoja
	E	20,5	sammui 3-18 s:ssa, liekehtiviä tippoja	sammui 34-71 s:ssa, liekehtiviä tippoja
25	F	18,0	kului, liekehtiviä tippoja	kului

30 Nämä tulokset osoittavat, että ainoastaan 10 paino-% silikoninestettä ja stearaattia nostaa merkittävästi polypropeenin happi-indeksiä ja saa aikaan itsesammutuksen vaakapolttotestissä. Lisäaineiden kaksinkertaistaminen 20 %:iin polypropeenista ei kuitenkaan näytä saavan aikaan lisäparannusta. Organobromidi/antimoni-lisäaineet ovat tehottomia näissä alhaisissa pitoisuuksissa. 10 %:n määrä kutakin tulta pidättävien aineiden sarjasta (yhdistelmä E) ei ole mi-  
 35 kään parannus A:han verrattuna.

Esimerkki 5

Seuraavassa taulukossa Pro-Fax 6523, polypropeenia yhdistettiin 6 paino-%:n kanssa magnesiumstearaattia ja 4 paino-%:n kanssa eriteltyä silikonia. Näitä eri silikoni-  
 5 laatuja on nykyään saatavissa General Electric Company'stä. Näyte B taulukossa on tyypillinen tämän keksinnön silikonitultapidättävistä aineista ja oli ainoa näyte, joka sammui itsestään vaakapolttestissä.

	Näyte	Yhdistelmä	Happi-indeksi	Vaakapoltto
10	A	polypropeeni-kontrolli	18	kului
	B	VISCASIL 100M silikoni- neste	24	SE, 60 s
	C	SF-1147 metyylialkyyli- neste	-	kului
15	D	DF-1040 hydridineste	-	kului
	E	SF-1188 pinta-aktiivinen aine	-	kului
	F	CF-1271 fenyyli-silikoni- neste	-	kului
20	G	FF150-10M fluorisilikoni- neste	-	kului



7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että ryhmän IIA metallin suola on magnesiumstearaatti.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää tehokkaan määrän orgaanista peroksidia.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tulta pidättävä yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on akryylinitriili-butadieeni-styreeni-terpolymeeri.

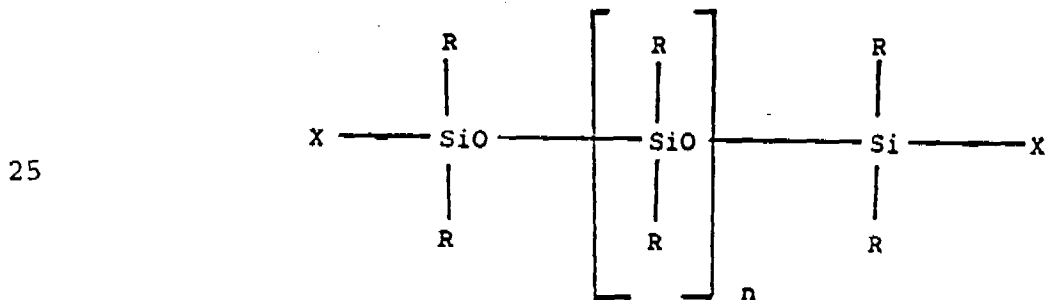
10. Valmistettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se koostuu patenttivaatimuksen 1 yhdistelmästä.

11. Valmistettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää substraatin ja patenttivaatimuksen 1 mukaisesta yhdistelmästä koostuvan päällysteen.

12. Lisäaine kestumuoveja varten, joka on tehokas näiden kestumuvien tekemiseksi tulta pidättäviksi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

(A) 1-20 paino-osaa ryhmän IIA metallin karboksyylihapposuolaa, joka sisältää 6-20 hiiliatomia;

20 (B) 1-20 paino-osaa silikoninestettä, jolla on kaava:



30 jossa jokainen R on itsenäisesti substituoitu tai substituoimaton orgaaninen radikaali, X on R tai radikaali, joka on valittu hydroksyyli- tai alkoksyyli-radikaaleista ja n on kokonaisluku niin, että tämän silikoninesteen viskositeetti on likimääräisesti 2 000 - 600 000 senttipoisia 25°C:ssa.

35 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen perusseosyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi n. 1-98 paino-osaa kestumuoveja tai kestumuvien seosta ja on

tehokas tekemään lisämääriä yhteensopivia kestopuoveja tulta pidättäviksi.

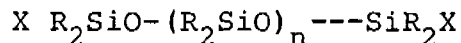
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, tunnettu siitä, että kestopuovi valitaan polykarbonaatista ja polyfenyleenioksidista.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, tunnettu siitä, että kestopuovi on polymetyylimetakrylaatti.

16. Patenttivaatimuksen 10 mukainen valmistettu tuote, tunnettu siitä, että tuote muodostetaan muottiin puristamalla, kehräämällä tai suulakepuristamalla.

17. Patenttivaatimuksen 10 mukainen valmistettu tuote, tunnettu siitä, että tuote on säie, kuitu, kalvo, nauhakudos, kangas, levy, muottipuristettu osa tai suulakepuristettu osa.

18. Menetelmä kestopuovien tekemiseksi tulta pidättäviksi, tunnettu vaiheista, joissa: 60-98 paino-%:iin polyolefiinia lisätään (i) 1-20 paino-% ryhmän IIA metallin karboksyylihapposuolaa, joka sisältää 6-20 hiiliatomia, ja (ii) 1-20 paino-% silikoninestettä, jolla on kaa-

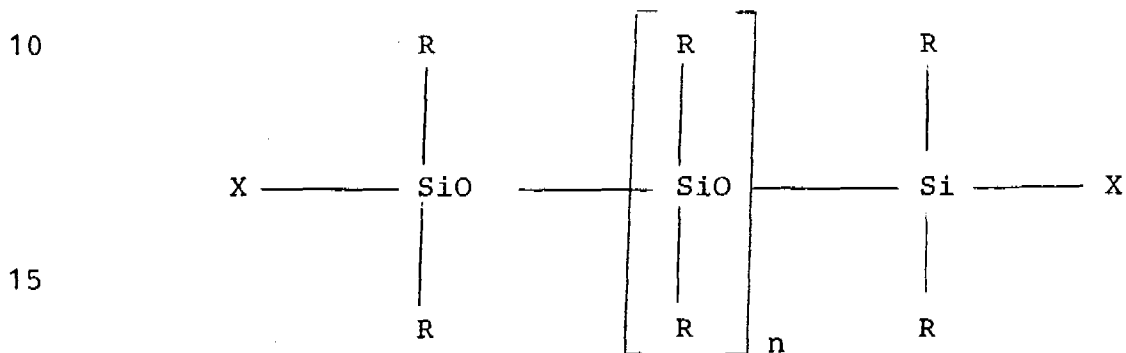


25 jossa jokainen R on itsenäisesti substituoitu tai substituoinen orgaaninen radikaali, X on R tai radikaali, joka on valittu hydroksyyli- tai alkoksyyli-radikaaleista ja n on kokonaisluku, niin että silikoninesteen viskositeetti on likimääräisesti 2 000 - 600 000 senttipoisia 25°C:ssa.

## Patentkrav

1. Brandhindrande komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den per vikt omfattar

- 5 (A) 60-98 % termoplast;  
 (B) 1-20 % av ett karbonsyrasalt av en metall ur gruppen IIA och innehållande 6-20 kolatomer;  
 (C) 1-20 % av en silikonvätska med medelformeln



vari varje R oberoende av de andra är en substituerad eller osubstituerad organisk radikal, X är R eller en radikal som  
 20 valts bland hydroxyl- eller alkoxyradikaler och n är ett heltal så, att silikonvätskan har en viskositet av ungefär 2 000 - 600 000 cp vid 25°C.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att termoplasten är polyetylen med hög  
 25 täthet.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att termoplasten är polyetylen med låg  
 täthet.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att termoplasten är polypropylen.  
 30

5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav att, termoplasten är polystyren.

6. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att silikonvätskan är en polydimetyl-  
 35 siloxanvätska.

7. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att saltet av metallen ur grupp IIA  
är magnesiumtearar.

8. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
5 t e c k n a d därav, att den innehåller en effektiv mängd  
av en organisk peroxid.

9. Brandhindrande komposition enligt patentkravet 1,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att polyolefinet är en akryl-  
onitril-butadien-styren-terpolymer.

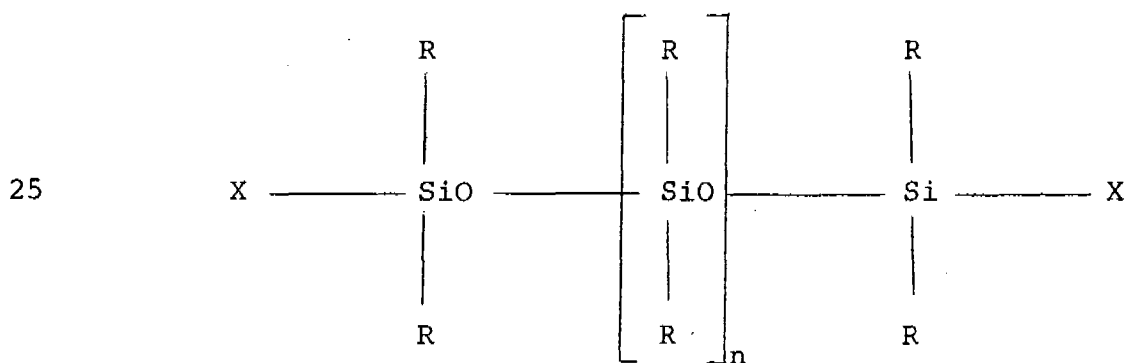
10 10. Fabrikationsartikel, k ä n n e t e c k n a d därav,  
att den består av en komposition enligt patentkravet 1.

11. Fabrikationsartikel, k ä n n e t e c k n a d därav,  
att den består av ett underlag och ett överdrag av komposi-  
tionen enligt patentkravet 1.

15 12. Tillsats i termoplast, för görande av termoplasten  
brandhindrande, k ä n n e t e c k n a d därav, att den be-  
står av:

(A) 1-20 viktdelar av ett karbonsyrasalt av en metall  
ur gruppen IIA och innehållande 6-20 kolatomer;

20 (B) 1-20 viktdelar av en silikonvätska med formeln



30 vari varje R oberoende av de andra är en substituerad eller  
osubstituerad organisk radikal, X är R eller en radikal som  
valts bland hydroxyl- och alkoxyradikaler och n är ett hel-  
tal så, att silikonvätskan har en viskositet av ungefär  
2 000 - 600 000 cp vid 25°C.

35 13. Mastersatskomposition enligt patentkravet 12,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare omfattar

ungefär 1-98 viktdelar termoplast eller en blandning av termoplaster, och att den är effektiv att göra ytterligare mängder av lämpliga termoplaster brandhindrande.

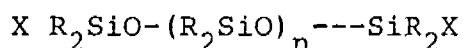
5 14. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att termoplasten valts bland polykarbonat och polyfenylenoxid.

15 15. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att termoplasten är polymetylmetakrylat.

10 16. Fabrikationsartikel enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att artikeln formas genom gjutning, spinning eller extrudering.

15 17. Fabrikationsartikel enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att artikeln består av ett filament, en fiber, en film, en bana, tyg, en skiva, en gjuten del eller en extruderad del.

20 18. Förfarande för görande av termoplast brandhindrande, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till 60-98 vikt-% polyolefin tillsätter (i) 1-20 viktdelar karbonsyrasalt av metall ur gruppen IIA, varvid saltet innehåller 6-20 kolatomer, och (ii) 1-20 vikt-% av en silikonvätska med formeln



25 vari varje R oberoende av de andra är en substituerad eller osubstituerad organisk radikal, X är R eller en radikal som valts bland hydroxyl- och alkoxyradikaler och n är ett heltal så, att silikonvätskan har en viskositet av ungefär 2 000 - 600 000 cp vid 25°C.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,  
utläggnings- och patentskrifter:

FI \_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

DE # 3038930 (C08K 5/09)

DK \_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

US P 3936572 (B 32 B 15/08)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP AI 17854 (C 10M 1/14)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Erkki Kaintanen

Allekirjoitus