

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219849**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401810**

(22) Data zgłoszenia: **29.11.2012**

(51) Int.Cl.

*H01B 3/46 (2006.01)*

*H01B 7/295 (2006.01)*

*C08L 83/04 (2006.01)*

*C04B 35/00 (2006.01)*

(54) **Zastosowanie układu hybrydowego MgO·SiO<sub>2</sub>/wielościennie oligomeryczne silseskwioksany jako promotora ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**10.06.2013 BUP 12/13**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.07.2015 WUP 07/15**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW**

**POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN DUL, Piastów, PL**

**GRZEGORZ PARYS, Piastów, PL**

**ZBIGNIEW PĘDZICH, Kraków, PL**

**DARIUSZ M. BIELIŃSKI, Zgierz, PL**

**TEOFIL JESIONOWSKI, Poznań, PL**

**DAMIAN AMBROŻEWICZ, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Elżbieta Postolek**

**PL 219849 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie układów hybrydowych MgO-SiO<sub>2</sub>/wielościennie oligomeryczne silseskwioksany jako promotory ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych.

Ogólnie znanym zagadnieniem jest stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych z dodatkiem cząstek nieorganicznych, które ulegają ceramizacji w czasie pożaru. Ma to na celu wytworzenie ognioodpornych kabli energetycznych, umożliwiających zasilanie instalacji i urządzeń w budynkach lub obiektach o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych, zwiększając bezpieczeństwo w czasie pożaru.

Kompozyty takie składają się z napełnionych krzemionką pirogeniczną elastomerów silikonowych. W podwyższonej temperaturze zdolne są one do wulkanizacji pod wpływem nadtlenków organicznych, środków uniepalniających i związków niemetalicznych lub mineralnych aktywnych ceramicznie w wysokich temperaturach.

Ważnym składnikiem kompozytów silikonowych ulegających ceramizacji są promotory i prekursor ceramizacji, inicjujące i wspomagające tworzenie się szkieletu ceramicznego, zabezpieczającego między innymi przed obsypywaniem się osłony kabla w czasie pożaru, w chwili, gdy ze wzrostem temperatury otoczenia, degradacji termicznej ulegają części organiczne fazy polimerowej, a aktywne ceramicznie składniki fazy mineralnej, siłami samej adhezji, nie są w stanie zapewnić odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej osłony.

Aktywność promotorów i prekursorów odgrywa również podstawową rolę w szybkości tworzenia się ceramicznej osłony kabla, która oczekiwane właściwości mechaniczne, według obowiązujących kryteriów wynikających ze stanu techniki, powinna uzyskać, w temperaturze 900-1100°C, najpóźniej w czasie 60 sekund.

Zachodząca z tak dużą szybkością ceramizacja materiału kompozytowego powoduje również, że powstająca pod wpływem wysokiej temperatury zewnętrzna warstwa ceramiczna osłony kabla, działa jak bardzo dobra izolacja termiczna opóźniająca szybkość termicznej degradacji fazy polimerowej kompozytu, co korzystnie wpływa na zachowanie ciągłości właściwości fizycznych osłony i wykształcenie się czerepu ceramicznego o korzystnych właściwościach mechanicznych, co wydłuża zachowanie użytkowych funkcji przewodów elektrycznych, poddawanych w czasie pożaru działaniu wysokich temperatur.

Znanym z publikacji J. E. Mark'a pt. „Ceramic - modified elastomers” zamieszczonej w Current Opinion in Solid State and Materials Science 4, rok 1999, str. 565-570, prekursorem ceramizacji jest krzemionka o bardzo wysokim stopniu rozdrobnienia. Jednak stosowanie takiej krzemionki ma szereg ograniczeń związanych z wysokimi kosztami jej otrzymania i znanymi w technice problemami z uzyskaniem dobrej dyspersji w niepolarnym środowisku silikonowej fazy polimerowej.

Innymi znanymi ze zgłoszenia patentowego US 2009/0099289 prekursorami ceramizacji, są zdolne do utleniania się związki magnezu, które w wysokich temperaturach reagują z krzemionką i/lub związkami glinu z utworzeniem takich minerałów, jak forsteryt (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), krzemian magnezu (MgSiO<sub>2</sub>), kordieryt (2 Mg·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>), spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), które są składnikami fazy ceramicznej. Niedogodność tego rozwiązania polega na tym, że powstający tlenek magnezu w wysokotemperaturowym procesie utleniania związków magnezu, powinien ilościowo przereagować z krzemionką i innymi składnikami fazy mineralnej, ponieważ nieprzereagowany tlenek magnezu, może mieć negatywny wpływ na właściwości izolacyjne ceramicznej osłony kabla.

Ograniczenia te nie występują, gdy w charakterze promotorów i prekursorów ceramizacji użyje się otrzymane znanymi sposobami silseskwioksanowe produkty hydrolizy fenylotrichlorosilanu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>) i metylotrichlorosilanu (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>), które zostały opisane w zgłoszeniu patentowym P-397997.

Znany jest również ze zgłoszenia patentowego P-397998 prekursor ceramizacji w postaci tetraetoksylsilanu zaabsorbowanego na powierzchni proszku diatomitowego. W temperaturze 120°C±10°C, pod wpływem zawartej w proszku diatomitowym wody, następuje gwałtowny hydrolytyczny rozpad tetraetoksylsilanu, z utworzeniem na powierzchni cząstek diatomitu szczególnie aktywnej ceramicznie nanokrzemionki, z równoczesnym odparowaniem nadmiaru wilgoci i powstającego w reakcji hydrolizy alkoholu etylowego.

Znane są z polskiego zgłoszenia nr P. 394903 układy hybrydowe charakteryzujące się tym, że stanowi go baza krzemianowa i 0,1-50 części wagowych korzystnie, 10 części wagowych silseskwioksanów zawierających R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>, gdzie R<sub>1</sub> do R<sub>8</sub> stanowi grupa i/lub grupy typu alkilowe-, lub alkoxy-, lub

metakryloksy-, lub glicydoksy-, lub amino-, lub winylo-, lub perfluoro- lub ich mieszanina. Otrzymuje się je na drodze funkcjonalizacji chemicznej alkoksylsilanami, następnie poddawane są modyfikacji mechanicznej i chemicznej.

Istotę wynalazku stanowi zastosowanie układu hybrydowego  $MgO \cdot SiO_2$ /wielościennie oligomeryczne silseskwioxany jako promotora ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych, zawierającego na 100 części wagowych krzemianu magnezu od 0,1 do 50 części wagowych silseskwioxanów jako ich modyfikatorów, zawierających  $R_1 - R_8$ , gdzie  $R_1$  do  $R_8$  stanowi grupa i/lub grupy typu alkilowe-, lub alkoksy-, lub metakryloksy-, lub glicydoksy-, lub amino-, lub aminofenilo-, lub fenylo-, lub winylo-, lub perfluoro- lub ich mieszanina.

Zastosowanie układów hybrydowych powoduje uzyskanie mieszanki kompozytowej o dużej podatności na ceramizację, umożliwiającą utworzenie dobrze wykształconej osłony ceramicznej przewodu elektrycznego na skutek działania podwyższonej temperatury występującej podczas pożaru.

**P r z y k ł a d 1.** Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego, o średniej masie cząsteczkowej  $M_w = 680\ 000$  i molowej zawartości grup winylowych 0,07%, wprowadza się w temperaturze 140°C 40 części wagowych pirogenicznego krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m<sup>2</sup>/g oraz katalizator platynowy w postaci platynianu 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanowego, w takiej ilości, aby zawartość platyny w elastomerze wynosiła 50 ppm. Napelnioną krzemionką fazę polimerową chłodzi się do temperatury 110°C i w tej temperaturze dodaje się 45 części wagowych mączki kwarcowej, 5 części wagowych wollastonitu, 2 części wagowe ditlenku tytanu oraz 5 części wagowych układu hybrydowego  $MgO \cdot SiO_2$ /wielościennie oligomeryczne silseskwioxany, zawierającego 10 części wagowych silseskwioxanu oktapodstawionego grupami metakrylonu 100 części wagowych napelnacza w postaci krzemianu magnezu. Wytworzony kompozyt silikonowy, po usieciowaniu za pomocą 1,5% wagowych nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoilu), w czasie 15 minut, w temperaturze 120°C, posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,7	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	247	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	16	min. 12
Twardość [°ShA]	64	70 ± 5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

**P r z y k ł a d 2.** Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego, o średniej masie cząsteczkowej  $M_w = 680\ 000$  i molowej zawartości grup winylowych 0,12%, wprowadza się, w temperaturze 140°C, 40 części wagowych pirogenicznego krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m<sup>2</sup>/g oraz katalizator platynowy w postaci platynianu 1,3-diwinyl-1,1,3,3-tetrametylo-disiloksanowego, w takiej ilości, aby zawartość platyny w elastomerze wynosiła 50 ppm. Napelnioną krzemionką fazę polimerową chłodzi się do temperatury 80°C i w tej temperaturze dodaje się 35 części wagowych miki potasowej, 10 części wagowych wodorotlenku glinu, 3 części wagowych wodorotlenku magnezu, 2 części wagowe dwutlenku tytanu, oraz 8 części wagowych układu hybrydowego  $MgO \cdot SiO_2$ /wielościennie oligomeryczne silseskwioxany, zawierającego 20 części wagowych silseskwioxanu oktapodstawionego grupami metakrylonu 100 części wagowe napelnacza w postaci krzemianu magnezu.

Wytworzony kompozyt silikonowy, po usieciowaniu, za pomocą 1,5% wagowych nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoilu), w czasie 15 minut, w temperaturze 120°C, posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
1	2	3
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	6,1	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	207	min. 150

cd. tabeli

1	2	3
Wytrzymałość na rozdieranie [kN/m]	18	min. 12
Twardość [°ShA]	73	70 ±5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

### Zastrzeżenie patentowe

Zastosowanie układu hybrydowego MgO-SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany jako promotora ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych, zawierającego na 100 części wagowych krzemianu magnezu od 0,1 do 50 części wagowych, korzystnie 10 części wagowych, silseskwioksanów jako modyfikatorów zawierających R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>, gdzie R<sub>1</sub> do R<sub>8</sub> stanowi grupa i/lub grupy typu alkilowe-, lub alkoksy-, lub metakryloksy-, lub glicydoksy-, lub amino-, lub amino-fenylo-, lub fenylo-, lub winylo-, lub perfluoro- lub ich mieszanina.