

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **224058**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **397997**

(22) Data zgłoszenia: **03.02.2012**

(51) Int.Cl.

H01B 3/46 (2006.01)

H01B 7/29 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09K 21/00 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych
na osłony przewodów elektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.08.2013 BUP 16/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2016 WUP 11/16

(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
KRZYSZTOF HABERKO, Kraków, PL
DARIUSZ M. BIELIŃSKI, Zgierz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Woźniak

PL 224058 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych, o właściwościach powłokowych i izolacyjnych, znajdujący zastosowanie w przemyśle kablowym do wykonywania osłon przewodów elektrycznych.

Stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych, ulegających ceramizacji w czasie pożaru, jest ogólnie znane. Ma ono na celu wytworzenie ognioodpornych kabli energetycznych, umożliwiających zasilanie instalacji i urządzeń w budynkach i obiektach o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych, co powoduje zwiększenie bezpieczeństwa podczas pożaru. Kompozyty te składają się z napełnionych krzemionką pirogeniczną elastomerów silikonowych zdolnych pod wpływem nadtlenków organicznych, środków uniepalniających i związków niemetalicznych lub mineralnych aktywnych ceramicznie do wulkanizacji w wysokotemperaturowym procesie ogrzewania.

Ważnym składnikiem kompozytów silikonowych ulegających ceramizacji są promotory i prekursorzy ceramizacji, inicjujące i wspomagające tworzenie się szkieletu ceramicznego, który zabezpiecza 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 dobrych właściwościach mechanicznych, co wydłuża zachowanie użytkowych funkcji przewodów elektrycznych, poddawanych w czasie pożaru działaniu wysokich temperatur.

Sposób wytwarzania ognioodpornych kompozytów silikonowych opisany jest w wielu ogólnie dostępnych publikacjach (np. J. Mansouri, R. P. Burford, Y. B. Cheng, L. Hanu, *Journal of Materials Science* 40, 2005, 5741–5749) oraz w szeregu opisach patentowych. I tak na przykład znany z opisu patentowego US6239378 utwardzalny kompozyt silikonowy zawiera: 30–90% wagowych termoutwardzalnego polimeru siloksanowego, zawierającego co najmniej 2 grupy alkenylowe na cząsteczkę, 1–65% wagowych wypełniacza w postaci krzemionki oraz 5–70% wagowych wollastonitu o średniej wielkości cząstek od 2 do 30 μm . Z kolei z opisu US6051642 znany jest silikonowy kompozyt odporny na wysokie temperatury zawierający: przynajmniej jeden rozdrobniony minerał krzemianowy, przynajmniej jeden rozdrobniony minerał krzemianowy, zawierający pirofilit i polimer silikonowy, przy czym stosunek przynajmniej jednego składnika krzemianowego do polimeru silikonowego wynosi przynajmniej 20% wagowych, ponadto kompozycja zawiera przynajmniej jeden dodatek wypełniający i stabilizujący cieplnie, który występuje w postaci proszku i jest homogenicznie wymieszany z przynajmniej jednym polimerem silikonowym. Ponadto kompozycja, zawiera przynajmniej jeden minerał zbudowany z tetraedrów SiO_4 wyselekcjonowany z grupy zawierającej glin, magnez, wapń i żelazo.

Znanym z publikacji J. E. Mark'a pt. "Ceramic – modified elastomers" zamieszczonej w *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 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.

Znane jest również ze zgłoszenia US 2009/0099289 zastosowanie w charakterze prekursorów ceramizacji, zdolnych do utleniania się związków magnezu, które w wysokich temperaturach reagują z krzemionką i/lub związkami glinu z utworzeniem takich minerałów, jak forsteryt (Mg_2SiO_4), krzemian magnezu (MgSiO_3), kordieryt ($2\text{Mg}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), spinel (MgAl_2O_4), 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.

Nieoczekiwanie okazało się, że takie ograniczenia nie występują, jeśli w charakterze promotorów i prekursorów ceramizacji zastosuje się otrzymywane znanymi sposobami silseskwioksanowe produkty hydrolizy fenylotrichlorosilanu ($C_6H_5SiCl_3$) i metylotrichlorosilanu (CH_3SiCl_3).

Istota sposobu wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych polega na tym, że do fazy polimerowej ze zdyspergowaną aktywną ceramiczną fazą mineralną wprowadza się jednocześnie silseskwioksanowe produkty hydrolizy fenylotrichlorosilanu i kalcynowane silseskwioksanowe produkty hydrolizy metylotrichlorosilanu, przy czym na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych stosuje się od 2 do 10 części wagowych produktów hydrolizy fenylotrichlorosilanu i od 2 do 10 części wagowych kalcynowanych produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu, po czym składniki poddaje się homogenizacji, a następnie kompozyt siecjuje się.

Korzystnie proces kalcynacji produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu prowadzi się przez okres co najmniej 30 minut w temperaturze $500^{\circ}C \pm 100^{\circ}C$.

Fazę mineralną stanowi mieszanina, zawierająca kwarc lub kaolin lub kaolin kalcynowany lub krzemian wapnia i wodorotlenek glinu lub mika i dwutlenek tytanu, przy czym na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych stosuje się od 5 do 45 części wagowych kwarcu, od 0 do 30 części wagowych kaolinu, od 0 do 30 części wagowych kaolinu kalcynowanego, od 0 do 40 części wagowych krzemianu wapnia, od 0 do 40 części wagowych wodorotlenku glinu, od 0 do 40 części wagowych miki i od 0,5 do 5 części wagowych dwutlenku tytanu.

Korzystnie kompozyt miesza się z nadtlakiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) w ilości 0,8% wagowych, a proces sieciowania prowadzi się przez okres 15 minut w temperaturze $120^{\circ}C$.

P r z y k ł a d 1

Do 100 części wagowych kauczuku metylowinylosilikonowego o twardości $40^{\circ}ShA$ wprowadza się w temperaturze otoczenia 50 ppm platyny w postaci platynianu 1,3-diwinilo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego, 30 części wagowych kwarcu, 5 części wagowych wodorotlenku glinu, 10 części wagowych krzemianu wapnia, 2 części wagowe dwutlenku tytanu, 5 części wagowych silseskwioksanowych produktów hydrolizy fenylotrichlorosilanu i 5 części wagowych kalcynowanych przez okres 30 minut w temperaturze $500^{\circ}C \pm 100^{\circ}C$ silseskwioksanowych produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu. Po homogenizacji składników kompozyt miesza się z 0,8% wagowymi nadtlakiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) i poddaje sieciowaniu przez okres 15 minut, w temperaturze $120^{\circ}C$. Otrzymany wulkanizat posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,2	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	220	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	15,1	min. 12
Twardość [$^{\circ}ShA$]	67	70 ± 5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze $1050^{\circ}C$ [s]	poniżej 60	

P r z y k ł a d 2

Do 100 części wagowych kauczuku metylowinylosilikonowego o twardości $50^{\circ}ShA$ wprowadza się w temperaturze otoczenia 65 ppm platyny w postaci platynianu 1,3-diwinilo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego, 10 części wagowych kwarcu, 25 części wagowych miki, 10 części wagowych wodorotlenku glinu, 3 części wagowe dwutlenku tytanu, 5 części wagowych silseskwioksanowych produktów hydrolizy fenylotrichlorosilanu i 8 części wagowych kalcynowanych przez okres 30 minut w temperaturze $500^{\circ}C \pm 100^{\circ}C$ silseskwioksanowych produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu. Po homogenizacji składników kompozyt miesza się z 0,8% wagowymi nadtlakiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) i poddaje się sieciowaniu przez okres 15 minut, w temperaturze $120^{\circ}C$. Otrzymany wulkanizat posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,7	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	271	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	14,9	min. 12
Twardość [°ShA]	72	70±5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

Przykład 3

40 części wagowych kauczuku metylowinylosilikonowego o twardości 40°ShA miesza się z 60 częściami wagowymi kauczuku metylowinylosilikonowego o twardości 60°ShA i do ich mieszaniny wprowadza się 45 ppm platyny w postaci platynianu 1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego, 15 części wagowych kwarcu, 25 części wagowych krzemianu wapnia, 3 części wagowe dwutlenku tytanu, 7,5 części wagowych silseskwioksanowych produktów hydrolizy fenylotrichlorosilanu i 10 części wagowych kalcynowanych przez okres 30 minut w temperaturze silseskwioksanowych produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu. Po homogenizacji składników kompozyt miesza się z 0,8% wagowymi nadtlenu bis(2,4-dichlorobenzoilu) i poddaje sieciowaniu przez okres 15 minut, w temperaturze 120°C. Otrzymany wulkanizat posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,4	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	240	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	15,5	min. 12
Twardość [°ShA]	70	70±5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych z elastomerów metylowinylosilikonowych o twardości po zwulkanizowaniu od 40 do 70°ShA, do których na 100 części wagowych wprowadza się katalizator platynowy, zawierający 20–100 ppm platyny oraz aktywną ceramicznie fazę mineralną w ilości 35–50 części wagowych, zawierającą niemetaliczne związki mineralne i/lub związki nieorganiczne, **znamienny tym**, że do fazy polimerowej ze zdyspergowaną aktywną ceramiczną fazą mineralną wprowadza się jednocześnie silseskwioksanowe produkty hydrolizy fenylotrichlorosilanu i kalcynowane silseskwioksanowe produkty hydrolizy metylotrichlorosilanu, przy czym na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych stosuje się od 2 do 10 części wagowych produktów hydrolizy fenylotrichlorosilanu i od 2 do 10 części wagowych kalcynowanych produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu, po czym składniki poddaje się homogenizacji, a następnie kompozyt sieciuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kalcynacji produktów hydrolizy metylotrichlorosilanu prowadzi się przez okres co najmniej 30 minut w temperaturze 500°C±100°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę mineralną stanowi mieszanina zawierająca kwarc lub kaolin lub kaolin kalcynowany lub krzemian wapnia i wodorotlenek glinu lub mika i dwu-

tlenek tytanu, przy czym na 100 części wagowych elastomerów metylowinylosilikonowych stosuje się od 5 do 45 części wagowych kwarcu, od 0 do 30 części wagowych kaolinu, od 0 do 30 części wagowych kaolinu kalcynowanego, od 0 do 40 części wagowych krzemianu wapnia, od 0 do 40 części wagowych wodorotlenku glinu, od 0 do 40 części wagowych miki i od 0,5 do 5 części wagowych dwutlenku tytanu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozyt miesza się z nadtlakiem bis(2,4-dichlorobenzoilu) w ilości 0,8% wagowych, a proces sieciowania prowadzi się przez okres 15 minut w temperaturze 120°C.

