RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227972**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398215**

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2012**

(51) Int.Cl.
H01B 3/46 (2006.01)
H01B 7/29 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(54) **Zastosowanie termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.09.2013 BUP 18/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2018 WUP 02/18

(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 BIELIŃSKI, Zgierz, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jolanta Woźniak

PL 227972 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych.

Stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych ulegających ceramizacji w czasie pożaru jest ogólnie znane. Ma to na celu wytworzenie ognioodpornych kabli elektrycznych umożliwiających zasilanie instalacji i urządzeń w budynkach lub obiektach o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych, zwiększając bezpieczeństwo w czasie pożaru.

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.

Kompozyty takie składają się z fazy polimerowej, w postaci elastomeru metylowinylosilikonowego o stopniu polimeryzacji (dp) rzędu 15 000–20 000, średniej wagowo masie cząsteczkowej (Mw) rzędu 550 000–750 000 i molowej zawartości grup winylowych rzędu 0,07–0,8% i aktywnej ceramicznie fazy mineralno-nieorganicznej zawierającej takie składniki jak krzemionka pirogeniczna o powierzchni właściwej co najmniej 150 m^2/g oraz związki mineralne i nieorganiczne, o wielkości ziaren poniżej 30 μm, takie jak tlenki i wodorotlenki glinu, wapnia, magnezu, kwarc mielony, kaolin, mika, sorbenty diatomitowe, krzemian wapnia (wollastonit), a także dodatki, jak prekursory ceramizacji (nanokrzemionka, tlenki i nanotlenki magnezu i tytanu, polimery i oligomery silseskwioksanowe) i różnego rodzaju niskotopliwe szkliwa i fryty ceramiczne, które po stopieniu w czasie pożaru ułatwiają ceramizację osłony kabla w kompozytach ulegających ceramizacji w czasie palenia. Na 100 części wagowych fazy polimerowej stosuje się od 70 do 150 części wagowych fazy mineralno-nieorganicznej.

Wraz ze wzrostem zawartości fazy mineralno-nieorganicznej w elastomerze metylowinylosilikonowym, rośnie odporność ogniowa kompozytu i jego podatność na ceramizację, z utworzeniem dobrze wykształconej osłony ceramicznej kabla, maleje rozprzestrzenianie się ognia i zadymienie, w ulegającej wypaleniu się części organicznej osłony kabla, ale jednocześnie pogarszają się właściwości przerobowe kompozytu to jest podatność mieszanki kompozytowej na bardzo szybkie wytłaczanie osłony kabla stosowane w przemyśle kablowym. Mogą również ulec pogorszeniu właściwości fizyczne osłony kabla po procesie wulkanizacji.

Znany z opisu patentowego US6239378 B1 utwardzalny kompozyt silikonowy zawiera: 30–90% wagowych termoutwardzalnego organosiloksanowego polimeru, 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 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, ponad to kompozycja zawiera przynajmniej jeden dodatek wypełniający i stabilizujący cieplnie, który występuje w postaci proszku i jest homogenicznie wymieszany z przynajmniej jednym polimerem silikonowym.

Z polskiego opisu patentowego PL 97290 B1 znany jest sposób wytwarzania termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych stosowanych w podwyższonej temperaturze, przeznaczonych głównie do wykonywania izolacji elektrycznych. Żywice te posiadają postać twardej, szklistej i przeźroczystej masy topiącej się i upłynniającej się w temperaturze 40–150°C, w zależności od rodzaju i stosunków molowych użytych w syntezie substratów.

Istotę wynalazku stanowi zastosowanie termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych otrzymanych z fenylotrichlorosilanu i winylotrichlorosilanu, użytych w stosunku molowym od 10 : 1 do 10 : 0,1, o średnim wagowo ciężarze cząsteczkowym od 2 500 do 4 000 i temperaturze topnienia od 40°C do 150°C oraz o uziarnieniu poniżej 15 μm, do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych, zastępujących w kompozycie, który zawiera elastomer dimetylowinylosilikonowy, pirogeniczną krzemionkę i aktywną ceramicznie fazę mineralno-nieorganiczną, 3 do 25 części wagowych aktywnej ceramicznie fazy mineralno-nieorganicznej.

W klasycznym przemyśle ceramicznym powszechnie znaną praktyką jest stosowanie fryt, które są sproszkowanymi spiekami ceramicznymi odznaczającymi się szczególną właściwością, a mianowicie topią się w bardzo niskich jak na procesy ceramiczne temperaturach. Właściwość ta ma bardzo duże znaczenie technologiczne i ekonomiczne. Przede wszystkim fryty dodane do urobku ceramicznego topią się w zależności od składu w temperaturach od 550 do 800°C, tworząc tak zwaną fazę

ciągłą, znakomicie przyspieszającą proces ceramizacji, który najczęściej prowadzony jest w temperaturze 1200°C. Takie przyspieszenie obniża koszty produkcji, poprzez zwiększenie wydajności pracy, oszczędność energii, a w wielu przypadkach również poprzez obniżenie temperatury, w której zachodzi ceramizacja. W przypadku silikonowych kompozytów ceramizujących proces ceramizacji musi zachodzić błyskawicznie. Zastosowane według wynalazku żywice w tych kompozytach spełniają podobną rolę jak fryty w przemyśle ceramicznym. Żywice po stopieniu tworzą w kompozycie fazę ciągłą ułatwiającą podatność kompozytu na błyskawiczną ceramizację.

Powszechnie wiadomo, iż produktem termicznego rozkładu polimerów krzemoorganicznych, do których należą żywice według wniosku jest pirogeniczna krzemionka identyczna co do składu i budowy strukturalnej z komercyjną krzemionką pirogeniczną stosowaną w ceramizujących kompozytach silikonowych. W czasie ceramizacji kompozytu zastosowane według wynalazku żywice ulegają termicznej degradacji, z wytworzeniem pirogenicznej krzemionki identycznej z komercyjną krzemionką pirogeniczną.

Zastąpienie krzemionki komercyjnej krzemionką z termicznego rozkładu żywic ma jeszcze jedną istotną zaletę. Pirogeniczna krzemionka komercyjna, ze względu na dużą zawartość grup hydroksylowych jest napełniaczem silnie polarnym, o wysokiej wartości energii powierzchniowej. Krzemionka ta bardzo trudno dysperguje się w wybitnie polarnym polimerze siloksanowym i wprowadzenie jej do polimeru wymaga dużego nakładu energii i odpowiednio długiego czasu, w procesie wytwarzania kompozytu ceramizującego. Natomiast krzemionka wytworzona z żywic wprowadzona według wynalazku nie posiada takich wad. W żywicy hydrofobowe rodniki organiczne związane z krzemem ułatwiają dyspersję żywicy w polimerze, a tym samym w łatwy sposób, energetycznie oszczędny i bardzo szybki, umożliwiają zastąpienie części krzemionki komercyjnej, krzemionką z termicznego rozkładu żywic.

P r z y k ł a d

Do 100 części wagowych elastomeru dimetylowinylosilikonowego o średniej wagowo masie cząsteczkowej Mw = 710 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,1%, dodaje się 80 ppm platyny w postaci platynianu 1,3-diwynylo-1,1,3,3-tetrametylodiwinylosiloksanowego oraz 45 części wagowych pirogenicznej krzemionki o powierzchni właściwej 200 m^2/g. Po dokładnym zdyspergowaniu krzemionki w elastomerze kolejno dodaje się 15 części wagowych mielonego kwarcu, 20 części wagowych wodorotlenku glinu, 10 części wagowych miki, 10 części wagowych tlenku magnezu, 2 części wagowe dwutlenku tytanu i 15 części wagowych termotopliwej i termoplastycznej żywicy silikonowej o średniej wagowo masie cząsteczkowej Mw = 3 800 i temperaturze topnienia 90°C±15°C, otrzymanej z fenylotrichlorosilanu i winylotrichlorosilanu użyte w stosunku molowym 10 : 0,5. Termotopliwa i termoplastyczna żywica silikonowa została otrzymana sposobem opisanym w zgłoszeniu patentowym PL97290 B1.

Otrzymany kompozyt miesza się z 0,7% wagowymi nadtlenku bis(2,4 dichlorobenzoilu) i wulkanizuje się przez 15 minut w temperaturze 120°C. Otrzymany wulkanizat posiada następujące właściwości:

	Wyniki	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,7	minimum 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	234	minimum 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	16	minimum 12
Twardość [°ShA]	71	70 ± 5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temperaturze 1050°C [s]	poniżej 60	

Zastrzeżenie patentowe

1. Zastosowanie termotopliwych i termoplastycznych żywic silikonowych otrzymanych z fenylotrichlorosilanu i winylotrichlorosilanu użytych w stosunku molowym od 10 : 1 do 10 : 0,1, o średnim wagowo ciężarze cząsteczkowym od 2 500 do 4 000 i temperaturze topnienia od 40°C do 150°C, o uziarnieniu poniżej 15 μm do wytwarzania ceramizujących kompozytów silikonowych na osłony przewodów elektrycznych, zastępujących w kompozycie, który zawiera elastomer dimetylowinylosilikonowy, pirogeniczną krzemionkę i aktywną ceramicznie fazę mineralno-nieorganiczną, 3 do 25 części wagowych aktywnej ceramicznie fazy mineralno-nieorganicznej.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)