



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 14 598 T2** 2006.02.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 161 758 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 14 598.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/02472**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 914 470.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/46817**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.01.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H01B 3/46** (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

241474 **02.02.1999** **US**

(73) Patentinhaber:

Dow Corning Corp., Auburn, Mich., US

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

SHEPHARD, L., Kiersten, Midland, US

(54) Bezeichnung: **FLAMMHEMMENDER SILIKONKAUTSCHUK ZUM BESCHICHTEN VON ELEKTRISCHEN DRÄHTEN UND KABELÜBERZUGSMITTEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf härtbare Siliconkautschukzusammensetzungen mit verbesserter Flammbeständigkeit. Spezieller bezieht sich diese Erfindung auf Siliconkautschuk zur Verwendung als Isolier- und Ummantelungsmaterialien für Übertragungskabel in Versorgungsschächten. Das resultierende Übertragungskabel für Versorgungsschächte zeigt geringe Flammenausbreitungs- und niedrige Raucherzeugungseigenschaften, die nach Industriestandards akzeptabel sind. Zusätzlich wird, da diese Zusammensetzungen kein Halogene enthalten, erwartet, dass deren Verbrennungsnebenprodukte weniger toxisch und korrosiv sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Bei der Konstruktion vieler Gebäude ist eine abgehängte Decke im Abstand unterhalb einer tragenden Bodenplatte, die zum Beispiel aus Beton konstruiert ist, angeordnet. Lichtinstallationen ebenso wie andere Dinge erscheinen unterhalb der abgehängten Decke. Der Raum zwischen der Decke und dem tragenden Boden, von welchem sie herabhängt, dient als Umluftversorgungsschicht für Elemente von Heiz- und Kühlsystemen, ebenso wie als günstiger Ort für die Installation von Kommunikationskabeln, einschließlich Daten- und Signalkabeln zur Verwendung in Telefon-, Computer-, Steuerungs-, Alarm- und verwandten Systemen. Es ist nicht unüblich, dass diese Versorgungsschächte kontinuierlich über die gesamte Länge und Breite eines jeden Stockwerks sind. Auch der Raum unter einem erhöhten Boden in einem Computerraum wird als ein Versorgungsschacht angesehen, wenn er an einen Installationskanal oder einen Versorgungsschacht angeschlossen ist.

[0003] Als allgemeine Regel erfordert der National Electrical Code (NEC), dass Kabel in Versorgungsschächten in Metallkabelrohren eingeschlossen sind.

[0004] Der NEC erlaubt bestimmte Ausnahmen von diesem Erfordernis, unter der Voraussetzung, dass solche Kabel von einem unabhängigen Testinstitut, wie etwa den Underwriters Laboratories (UL) als ausreichend niedrige Flammenausbreitungs- und Rauchbildungseigenschaften aufweisend genehmigt werden.

[0005] Die Flammenausbreitung und Raucherzeugung von Kabeln werden unter Verwendung von UL 910, Standardtestverfahren für Feuer- und Raucheigenschaften von elektrischen Kabeln und optischen Faserkabeln, die in lufttechnischen Räumen verwendet werden, gemessen. Der UL-910-Test, auch als der NF-PA-262-Test bekannt, wird als der härteste Leistungstest betrachtet. Hirschler in "Analysis of and Potential Correlations between Fire Tests for Electrical Cables, and How to Use This Information for Fire Hazard Assessment", Fire Technology, Band 33, Nr. 4 (1977) beschreibt verschiedene Tests, die an elektrischen Kabeln angewandt werden, um Feuergefährdung zu bewerten, und wird hierdurch durch Bezugnahme auf die Testinformationen eingefügt. Der Steiner-Tunnel-Test ist ziemlich streng, da er einen hohen Wärmefluss mit einer langen Dauer kombiniert. Gegenwärtig bestehen thermoplastische Materialien, wie etwa stark gefülltes Polyvinylchlorid (PVC) und Fluorpolymere, wie etwa FEP, den Steiner-Tunnel-Test. Fluorpolymermaterialien sind jedoch etwas schwierig zu verarbeiten. Auch haben einige der fluorhaltigen Materialien relativ hohe Dielektrizitätskonstanten, was sie für Kommunikationsmedien unattraktiv macht.

[0006] Ferner sind PVC und Fluorpolymere, wie etwa FEP, halogeniertes Material. Es bestand ein Wunsch, solche Probleme, die im Bezug auf die Verwendung von halogenierten Materialien, wie etwa Fluorpolymeren und Polyvinylchlorid (PVC), existieren, zu überwinden. Diese Materialien zeigen unerwünschte Grade von Korrosion in Feuern. Wenn ein Fluorpolymer verwendet wird, bildet sich Fluorwasserstoff unter dem Einfluss von Wärme, der Korrosion bewirkt. Bei PVC wird Chlorwasserstoff gebildet.

[0007] Silicone, insbesondere nichthalogenierte Polydimethylsiloxane, sind als feuer- und wärmebeständig bekannt. Es hat sich gezeigt, dass Silicone, die in einem Kegelkalorimeter verbrannt werden, eine vergleichsweise niedrige maximale Wärmefreisetzungs geschwindigkeit, freigesetzte Gesamtwärme, mittlere Kohlenmonoxid erzeugungsgeschwindigkeit und mittlere Raucherzeugungsgeschwindigkeit im Vergleich zu organischen Verbindungen haben. Siehe zum Beispiel Fu-Yu Hsieh und Robert R. Buch "Controlled atmosphere Cone Calorimeter, Intermediate-scale Calorimeter, and Cone Corrosimeter Studies of Silicones", Proc. Int. Conf. Fire Safety, Band 23, S. 213–239 (1997). Siliconkautschukzusammensetzungen als Ummantelung für Draht- und Kabelanwendungen sind auch bekannt und sind im Allgemeinen weniger teuer als Fluorpolymere. Siliconkautschukformulierungen haben jedoch in der Vergangenheit den UL-910-Test nicht bestanden und sind gegenwärtig nicht zur Verwendung in Versorgungsschächten qualifiziert. Silicone sind zum Beispiel gegenwärtig nicht in der UL-1581-Spezifikation für Kabelmaterialien aufgeführt. Man glaubt, dass dies zum Teil aufgrund der schlechten Kohlebildung beim Aussetzen an hohe Wärmeflussgeschwindigkeiten ist. Die Oberfläche von

vielen Siliconkautschukzusammensetzungen, die für Kabelbeschichtungen verwendet werden, zerbröseln, wenn sie verbrannt werden, und unverbranntes Polymer und Substrat werden freigelegt, was erlaubt, dass die Flammen fortschreiten. Aufgrund dieser Eigenschaften sind gegenwärtig keine Silicone zur Verwendung in der Beschichtung von Kabel für Versorgungsschächte qualifiziert. Die Fähigkeit, eine nichthalogenierte Polydimethylsiloxanzusammensetzung als eine Beschichtung für Kabel in Versorgungsschächten zu verwenden, würde ein nichtkorrosives, weniger teures Material als Fluorpolymere darbringen.

[0008] Kürzlich beschrieb Sawada in Japanischer Patentanmeldung Nr. 9-55125 ein feuerfestes elektrisches Kabel mit hervorragender Feuerbeständigkeit. Eine feuerfeste Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 1 mm wird gebildet, indem eine Beschichtungszusammensetzung, die 200 bis 500 Gewichtsteile von vier anorganischen Füllstoffen zu 100 Gewichtsteilen heißvulkanisiertem Siliconkautschuk ist, extrudiert wird. Die vier Füllstoffe sind Glaspulver, Aluminiumoxid, Wollastonit und Glimmer. Sawada lehrt, dass alle vier Füllstoffe für ausreichende Feuerbeständigkeit vorhanden sein müssen. Der Siliconkautschuk, der von Sawada verwendet wird, ist heißvulkanisiert und kann auch ein Vernetzungsmittel enthalten, das aus einem organischen Peroxid besteht, aber keine Information über die Chemie ist spezifiziert. Das Glaspulver besteht aus Teilchen mit einem Durchmesser von 50 bis 300 µm und der Glasgehalt beträgt 50 bis 125 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile heißvulkanisiertem Siliconkautschuk. Das Aluminiumoxid, das verwendet wird, besteht aus Teilchen mit einem Durchmesser von 50 bis 200 µm und der Gehalt an Aluminiumoxid ist innerhalb eines Bereichs von 50 bis 125 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile heißvulkanisiertem Siliconkautschuk. Wollastonit wird in Form von nadelartigen Kristallen aus wasserfreiem Calciumsilicat mit einer Teilchengröße von 100 bis 300 µm verwendet. Der Gehalt an Wollastonit beträgt 50 bis 125 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des heißvulkanisierten Siliconkautschuks. Glimmer liegt vorzugsweise in Form von Flocken mit einem Länge-Breite-Verhältnis von etwa 30–70 und einem Teilchendurchmesser von 100 bis 300 µm vor. Der Gehalt an Glimmer beträgt 50 bis 125 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile heißvulkanisiertem Siliconkautschuk. Die Kabelbeschichtung von Sawada wurde gemäß dem "Fire Services and Fire Resistance Test Act" geprüft. Der Test wurde einer Flammkurve mit einer Temperatur von 840°C folgend während eines 30-minütigen Verbrennungsprozesses durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Erfindung ist eine härtbare Siliconkautschukzusammensetzung mit verbesserter Flammbeständigkeit bei Wärmeflussgeschwindigkeiten von 50 bis 90 kW. Spezieller ist die Erfindung eine Siliconkautschuk-Draht- und -Kabelbeschichtungszusammensetzung, die fähig ist, den UL-910-Test zu bestehen, wenn sie auf Übertragungskabel aufgebracht wird. Der Erfinder hat entdeckt, dass bestimmte härtbare Siliconkautschukzusammensetzungen, die 5 bis 70 Gew.-% Wollastonit mit einem Länge-Breite-Verhältnis von mindestens 3:1 und einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 30 µm enthalten, überraschend gute Feuerbeständigkeit aufweisen und beim Verbrennen harte Kohlen bilden. Die Beschichtungszusammensetzung ist als flammbeständige Ummantelungsschicht auf Kabel, Draht oder Faser, die bei der Erstellung von Versorgungsschächten verwendet werden, geeignet.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] [Fig. 1](#) zeigt die Wärmefreisetzungsdaten (HRR) als eine Funktion der Zeit für fünf flüssige Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 50 kW/m² verbrannt wurden. Jede der Siliconproben wurde unter Verwendung eines unterschiedlichen anorganischen Füllstoffs zu 10 Volumenprozent, bezogen auf die Probe, formuliert. Probe 1-1 wurde mit Diatomeenerde formuliert. Probe 1-2 wurde mit Wollastonit formuliert. Probe 1-3 wurde mit Calciumcarbonat formuliert. Probe 1-4 wurde mit Aluminiumoxid formuliert. Probe 1-5 wurde mit pyrogener Kieselsäure formuliert. Probe 1-6 wurde zum Vergleich mit den gefüllten Proben ohne Füllstoff compounding.

[0011] [Fig. 2](#) zeigt die Wärmefreisetzungsdaten (HRR) als eine Funktion der Zeit für zwei flüssige Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 88 kW/m² verbrannt wurden. Jede der Siliconproben wurde mit 38,7 Prozent anorganischem Füllstoff formuliert. Der anorganische Füllstoff der Probe 2-1 war Wollastonit. Der anorganische Füllstoff der Probe 2-2 war Diatomeenerde.

[0012] [Fig. 3](#) zeigt die Wärmefreisetzungsdaten (HRR) als eine Funktion der Zeit für drei hochkonsistente Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 88 kW/m² verbrannt wurden. Jede der Siliconproben wurde mit etwa 8,0 Gew.-% amorphem Siliciumdioxid und 60 Gew.-% eines zweiten anorganischen Füllstoffs formuliert. In Probe 3-1 war der zweite anorganische Füllstoff Diatomeenerde. In Probe 3-2 war der zweite anorganische Füllstoff Wollastonit. In Probe 3-3 war der zweite anorganische Füllstoff eine Mischung, die aus 50 Gew.-% Diatomeenerde und 50 Gew.-% Wollastonit bestand.

[0013] [Fig. 4](#) zeigt die Wärmefreisetzungsdaten (HRR) als eine Funktion der Zeit für zwei hochkonsistente Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 88 kW/m² verbrannt wurden. Jede der Siliconproben wurde mit etwa 8,0 Gew.-% amorphem Siliciumdioxid und 60,0 Gew.-% Wollastonit formuliert. In Probe 4-1 hatte die Wollastonitkörnung eine mittlere Teilchengröße von 12 µm und eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 393 µm und ein Länge-Breite-Verhältnis von 20:1. In Probe 4-2 hatte die Wollastonitkörnung eine mittlere Teilchengröße von 10 µm und eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 110 µm und ein Länge-Breite-Verhältnis von 17:1.

[0014] [Fig. 5](#) zeigt die Wärmefreisetzungsdaten (HRR) als eine Funktion der Zeit für zwei hochkonsistente Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 50 kW/m² verbrannt wurden. Probe 5-1 enthielt keinen Platinkomplex als Rauchverringermittel. Probe 5-2 enthielt 0,5 Gew.-% eines Platinkomplexes.

[0015] [Fig. 6](#) zeigt die Wärmefreisetzungsrate (HRR) als eine Funktion der Zeit für zwei flüssige Siliconkautschukproben, die zu Testplatten gehärtet wurden und in einem Kegelkalorimeter bei 50 kW/m² verbrannt wurden. Jede der Proben wurde mit etwa 10 Volumenprozent anorganischem Füllstoff formuliert. Probe 6-1 wurde mit synthetischem Calciumsilicat formuliert. Probe 6-2 wurde mit Wollastonit formuliert.

[0016] Diese Erfindung ist eine härtbare Silicon-Draht- und -Kabelbeschichtungszusammensetzung mit verbesserter Flammbeständigkeit bei Wärmeflussgeschwindigkeiten von 50 bis 90 kW/m², die durch Mischen von Bestandteilen hergestellt wird, die umfassen:

- (A) 30 bis 90 Gew.-% eines wärmehärtbaren nichthalogenierten Organosiloxanpolymers, das mindestens 2 Alkenylgruppen pro Molekül enthält.
- (B) 1 bis 65 Gew.-% eines verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffs, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung,
- (C) 5 bis 70 Gew.-% Wollastonit mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 30 µm, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, und
- (D) eine Härtungskomponente, die ausreichend ist, um die Zusammensetzung zu härten.

[0017] Diese Erfindung umfasst auch ein Übertragungskabel für Versorgungsschächte, das eine Siliconkautschukbeschichtung aufweist, die durch Beschichten und Härten der obigen Zusammensetzung gebildet wird.

[0018] Komponente A, das Organosiloxanpolymer, hat eine mittlere Zusammensetzung $R_aSiO_{(4-a)2}$. In der Formel ist R ausgewählt aus substituierten und unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffgruppen und wird beispielhaft dargestellt durch Alkylgruppen, wie etwa Methyl, Ethyl und Propyl; Alkenylgruppen, wie etwa Vinyl, Allyl, Butenyl und Hexenyl; Arylgruppen, wie etwa Phenyl, und Aralkyle, wie etwa 2-Phenylethyl. Der tiefgestellte Index a ist ein Wert von 1,95 bis 2,05.

[0019] Das Organosiloxanpolymer hat mindestens 2 siliciumgebundene Alkenylgruppen in jedem Molekül. Die Alkenylgruppen können in seitenständigen Positionen, in endständigen Positionen oder in beiden Positionen gebunden sein. Die Molekularstruktur des Organosiloxanpolymers hat im Allgemeinen einen Polymerisationsgrad (DP) im Bereich von 200 bis 20.000. Dieser DP-Bereich umfasst Polymere, die dicke, fließfähige Flüssigkeiten sind, ebenso wie solche, die eine steife, gumartige Konsistenz haben. Typischerweise verwenden Siliconkautschukzusammensetzungen, die in Draht- und Kabelanwendungen eingesetzt werden, üblicherweise Polymer mit einer steifen gumartigen Konsistenz, um ohne weiteres bei Verwendung in Schneckenextrudern verarbeitet werden zu können. Im Allgemeinen haben diese steifen gumartigen Polymere einen DP von etwa 1.500 und eine Williams-Plastizitätszahl (ASTM D926) im Bereich von etwa 30 bis 250 und vorzugsweise von 95 bis 125. Die Plastizitätszahl, wie hierin verwendet, ist definiert als die Dicke in mm \times 100 eines zylindrischen Prüfkörpers mit 2 cm³ im Volumen und etwa 10 mm in der Höhe, nachdem der Körper einer Druckbelastung von 49 N für drei Minuten bei 25°C ausgesetzt worden ist. Vor kurzem wurde festgestellt, dass Siliconkautschuk, der aus Polymeren, die dicke fließfähige Flüssigkeiten sind, hergestellt wurde, als Draht- und Kabelmaterial nützlich ist. Diese Materialien können typischerweise durch eine Düse gepumpt werden, um Draht oder Kabel ohne die Verwendung eines Schneckenextruders zu beschichten. Da weniger Spannung benötigt wird, um diese Materialien zu verarbeiten, sind sie besser zur Beschichtung von Glas- oder Polymerfaserkabeln geeignet. Die Polymere, die dicke fließfähige Flüssigkeiten sind, haben einen DP unterhalb etwa 1.500 und eine Viskosität zwischen etwa 200 und 100.000 mPa·s bei 25°C.

[0020] Das Organosiloxanpolymer kann ein Homopolymer oder Copolymer oder eine Mischung von solchen Polymeren sein. Die Siloxyeinheiten, die das Organosiloxanpolymer ausmachen, werden durch Dimethylsiloxy, Vinylmethylsiloxy und Methylphenylsiloxy veranschaulicht. Die Molekülendgruppen in dem Organosiloxan-

polymer werden durch Trimethylsiloxy- und Vinyltrimethylsiloxygruppen veranschaulicht. Das Organosiloxanpolymer wird veranschaulicht durch vinyltrimethylsiloxyendblockiertes Dimethylsiloxy-Vinyltrimethylsiloxy-Copolymer, vinyltrimethylsiloxyendblockiertes Polydimethylsiloxy, vinyltrimethylhydroxyendblockiertes Dimethylsiloxy-Vinyltrimethylsiloxy-Copolymer und vinyltrimethylsiloxyendblockiertes Dimethylsiloxy-Methylphenylsiloxy-Vinyltrimethylsiloxy-Copolymer.

[0021] Komponente B ist ein verstärkender Siliciumdioxidfüllstoff, um in der vorliegenden wärmegehärteten Siliconkautschukzusammensetzung verbesserte mechanische Eigenschaften bereitzustellen. Der Füllstoff kann irgendein Siliciumdioxidfüllstoff, behandelt oder unbehandelt, sein, von dem bekannt ist, dass er Polydiorganosiloxan verstärkt, und ist vorzugsweise ausgewählt aus feinverteilten pyrogenen und gefällten Formen von Kieselsäure und Silicaaerogelen mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa 50 m²/g und vorzugsweise 150 bis 400 m²/g. Der Füllstoff wird typischerweise in einer Menge von etwa 1 bis 65 Gewichtsprozent des Gewichts der Gesamtzusammensetzung und vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 25 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung zugegeben.

[0022] Es ist bevorzugt, den verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoff zu behandeln, um seine Oberfläche hydrophob zu machen, wie es typischerweise in der Siliconkautschuktechnik praktiziert wird. Dies kann bewerkstelligt werden, indem der verstärkende Siliciumdioxidfüllstoff mit einer flüssigen Organosiliciumverbindung, die Silanolgruppen oder hydrolysierbare Vorläufer von Silanolgruppen enthält, umgesetzt wird. Verbindungen, die als Füllstoffbehandlungsmittel verwendet werden können, in der Siliconkautschuktechnik auch als Antikreppmittel oder Weichmacher bekannt, umfassen solche Bestandteile wie niedermolekulare flüssige hydroxy- oder alkoxyterminierte Polydiorganosiloxane, einschließlich α , -Silandiolen, Hexaorganodisiloxane, Cyclodimethylsiloxane und Hexaorganodisilazane.

[0023] Komponente (C) ist 5 bis 70 Gew.-% Wollastonit mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 30 μ m. Wollastonit, auch als Calciummetasilicat bekannt, ist ein natürlich vorkommendes Mineral. Der Wollastonit, der in dieser Erfindung verwendet wird, ist eine mineralische Form mit einer azikulären Morphologie, d.h. einer nadelartigen Form. Typischerweise hat dieses Mineral eine Länge-Breite-Verhältnis von 3:1 oder größer. Es ist bevorzugt, dass der Wollastonit eine mittlere Teilchengröße von etwa 5 bis 15 μ m und ein Länge-Breite-Verhältnis von größer als etwa 15:1 hat. Der Wollastonit, der in dieser Erfindung verwendet wird, hat eine niedrige BET-Oberfläche, typischerweise weniger als 25 m²/g und vorzugsweise weniger als 5 m²/g. Zusammensetzungen, die Calciumsilicate in anderen Formen und mit anderen Morphologien als Wollastonit verwenden, zeigen nicht die Kohlebildung oder niedrigen Wärmefreisetzungs geschwindigkeiten derjenigen der vorliegenden Erfindung. Zum Beispiel wird in den Beispielen unten gezeigt, dass eine Zusammensetzung, die mit synthetischem Calcium, das typischerweise eine Kugelform hat, gemacht wurde, nicht das gewünschte Leistungsvermögen bei Feuer hat. Ein bevorzugter Wollastonit wird von NYCO[®] Minerals, Inc., Willsboro NY, bezogen. Zusammensetzungen mit weniger als 5 Gew.-% Wollastonit zeigen nicht die Kohlebildung und niedrige Wärmefreisetzungs geschwindigkeit der vorliegenden Erfindung. Die Obergrenze für Wollastonit, die nützlich ist, wird von den Eigenschaften, die in der ungehärteten und gehärteten Zusammensetzung erwünscht sind, abhängen. Im Allgemeinen resultiert Wollastonit, der zu mehr als etwa 70 Gew.-% vorhanden ist, in ungehärteten Zusammensetzungen, die zu steif sind und deshalb schwierig zu verarbeiten sind, und resultiert in gehärteten Zusammensetzungen, die eine verringerte Zugfestigkeit und Dehnung haben.

[0024] Die Härtungskomponente (D) kann irgendeine der wohl bekannten Härtungskomponenten sein, die in der Siliconelastomertechnik bekannt sind. Zum Beispiel können die Siliconelastomerezusammensetzungen dieser Erfindung zum elastomeren Zustand durch Aussetzen an Elektronenstrahlen, UV-Strahlen, elektromagnetische Wellen oder Wärme gehärtet werden. Wo Wärme als der Härtungsmechanismus verwendet wird, kann ein organisches Peroxidhärtungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete organische Peroxidhärtungsmittel umfassen 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 1,1-Bis t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexin-3, Di-t-butylperoxid, Benzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, Monochlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und tert.-Butylcumylperoxid. Die verwendete Menge an Katalysator wird von der Art des Katalysators abhängen und kann durch Experimente bestimmt werden. Im Allgemeinen sind Peroxidkatalysatoren in Mengen von etwa 0,05 bis 10 Gewichtsteilen und bevorzugter von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen Katalysator pro 100 Gewichtsteile Bestandteil (A) nützlich.

[0025] Ein anderes wärmehärtendes System, das anwendbar ist, ist eines, in dem die härtbare Siliconelastomerezusammensetzung durch Vernetzung des Polyorganosiloxans mit einem Organowasserstoffsiloxanvernetzungsmittel in Gegenwart eines platingruppenmetallhaltigen Katalysators gehärtet wird. Das Organowasserstoffsiloxanvernetzungsmittel kann durchschnittlich mindestens zwei siliciumgebundene Was-

serstoffatome pro Molekül und nicht mehr als ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom pro Siliciumatom enthalten, wobei die verbleibenden Valenzen der Siliciumatome mit divalenten Sauerstoffatomen oder mit monovalenten Kohlenwasserstoffresten, die 1 bis 7 Kohlenstoffatome enthalten, abgesättigt werden. Die monovalenten Kohlenwasserstoffreste können zum Beispiel Alkyle, wie etwa Methyl, Ethyl, Propyl, tert.-Butyl und Hexyl; Cycloalkyle, wie etwa Cyclohexyl, und Aryle, wie etwa Phenyl und Toly, sein. Solche Materialien sind in der Technik wohl bekannt. Die Molekularstruktur des Organowasserstoffsiloxans kann linear, linear enthaltend Verzweigung, cyclisch oder netzwerkartig sein. Es gibt keine besonderen Beschränkungen im Bezug auf das Molekulargewicht des Organowasserstoffsiloxans, es ist jedoch vorzuziehen, dass die Viskosität bei 25°C 3 bis 10.000 mPa·s beträgt. Ferner ist die Menge an Komponente (C), die zu der Zusammensetzung gegeben wird, eine Menge, so dass das Verhältnis der Molzahl von Wasserstoffatomen, die an Silicium gebunden sind, zu der Molzahl von Alkenylgruppen, die an Siliciumatome gebunden sind, im Bereich von 0,5:1 bis 20:1 und vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 5:1 ist. Wenn dieses Molverhältnis kleiner als 0,5 ist, wird die Härtung der vorliegenden Zusammensetzung unzureichend, während, wenn das Molverhältnis 20 übersteigt, Wasserstoffgas freigesetzt wird, so dass Schäumen auftritt.

[0026] Der platingruppenmetallhaltige Katalysator kann irgendein solcher Katalysator sein, von dem bekannt ist, dass er die Reaktion von siliciumgebundenen Wasserstoffatomen mit siliciumgebundenen Vinylgruppen katalysiert. Mit Platingruppenmetall ist Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gemeint. Bevorzugt ist, wenn das Metall Platin ist. Beispiele für solche Platinkatalysatoren umfassen Chloroplatinsäure, alkoholische Lösungen von Chloroplatinsäure, Komplexe von Chloroplatinsäure mit Olefinen, Komplexe von Chloroplatinsäure mit Divinylsiloxanen, Platinmohr, metallisches Platin und Katalysatoren, in welchen metallisches Platin auf einem Träger gestützt ist. Die Menge an Komponente (D), die zugegeben wird, variiert gemäß der Katalysatorart, die verwendet wird, und ist nicht speziell eingeschränkt; normalerweise jedoch beträgt die zugesetzte Menge 1 bis 1.000 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 100 Gewichtsteile Platingruppenmetall pro 1.000.000 Gewichtsteile Komponente (A).

[0027] Wenn das Organosiloxanpolymer ein vinyldimethylsiloxanhaltiges Gum ist, ist es bevorzugt, dass die Härtungskomponente aus den organischen Peroxidhärtungsmitteln ausgewählt ist. Wenn das Organosiloxanpolymer eine vinyldimethylsiloxanhaltige Flüssigkeit mit einer Viskosität von weniger als 150.000 mPa·s ist, ist es bevorzugt, dass die Härtungskomponente ein Organowasserstoffsiloxanvernetzungsmittel und einen platingruppenmetallhaltigen Katalysator enthält.

[0028] Optionale Rauchverringermittel können zu den Bestandteilen in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung gegeben werden. Diese Rauchverringermittel können aus Stoffen ausgewählt werden, die häufig in der Siliconkautschukindustrie verwendet werden, um Rauch zu verringern, einschließlich Platin, Aluminiumtrihydrat und Magnesiumoxid. Diese Stoffe können helfen, dass das Silicon Raucherzeugungskriterien erfüllt. Wie unten in den Beispielen gezeigt, kann Aluminiumtrihydrat den Effekt haben, die Wärmefreisetzung des Polymers bei Verbrennung zu erhöhen. Deshalb sollte Aluminiumtrihydrat nur nach Experimenten verwendet werden, um zu bestätigen, dass die erhöhte Wärmefreisetzung für die Menge an erreichter Rauchverringern annehmbar ist. Andererseits hat die Verwendung von Platin in der vorliegenden Zusammensetzung keinen nachteiligen Einfluss auf die Wärmefreisetzung und es kann in Mengen verwendet werden, die normalerweise zur Rauchverringern eingesetzt werden.

[0029] Die Bestandteile können optional Rauchverringermittel, Farbstoffe, Pigmente und andere Füllstoffe, die in der Technik bekannt sind, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Diatomeenerde, Calciumcarbonat, Titandioxid und Glimmer, umfassen. Bevorzugt unter diesen Füllstoffen ist Diatomeenerde. Diatomeenerde ist ein üblicher verstreckender Füllstoff in Siliconkautschuk. Wenn Diatomeenerde verwendet wird, ist es vorzuziehen, Diatomeenerde als einen Füllstoff in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, zuzusetzen. Diatomeenerde in Kombination mit Wollastonit ändert die physikalischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Dehnung der gehärteten Zusammensetzung.

[0030] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können formuliert werden, um den UL-910-Test zur Verwendung als Materialien für Kabel in Versorgungsschächten zu bestehen. Der UL-910-Test wird in einer Apparatur durchgeführt, die als der Steiner-Tunnel bekannt ist. In dem UL-910-Test werden Stränge von Kabel Seite an Seite mit einer Schale der Größe 0,5 m × 7,6 m in den Tunnel mit einer Luftströmung von 1,22 m/s gelegt. Die Kabel werden an einem Ende mit einer 87,9-kW/m²-Methanflamme entzündet. Die Flammenausbreitung oder der Weg, den die Flamme entlang der Kabel gewandert ist, wird nach 20 Minuten gemessen. Um den Test zu bestehen, muss der Weg der Flammenausbreitung weniger als 1,5 m nach dem Gasflammenende sein. Die Methanflamme ist 1,4 m lang und somit können insgesamt 2,9 ft Kabel von den 7,3 m abgebrannt werden. Die maximale optische Rauchdichte muss kleiner als 0,5 sein und der mittlere Wert muss kleiner als

0,15 sein. Optische Rauchdichte wird in der Abzugsleitung gemessen. Kabel müssen den Test in zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen bestehen, um als für Versorgungsschächte geeignet eingestuft zu werden.

[0031] Der UL-910-Test ist teuer durchzuführen. Er erfordert große Mengen von Kabel und Beschichtungsmaterial. Zusätzlich erfordert er eine spezialisierte Prüfeinrichtung, um die Dimensionen der Testumgebung aufzunehmen. Dies macht es schwierig, mehrere Proben zu prüfen. Es ist im Gebiet der Feuerforschung selbstverständlich, dass die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit eines Produktes die wichtigste Eigenschaft ist, die eine Gefahr in einer Feuersituation vorhersagt, da sie die Intensität eines Feuers steuert. Es ist nun auch etabliert, dass die Feuertestergebnisse aus dem Kegelkalorimeter mit solchen von Feuern im Maßstab korrelieren. Siehe zum Beispiel Marcelo M. Hirschler "Comparison of Large-and Small-scale Heat Release Tests with Electrical Cables", Fire and Materials, Band 18, 61–87 (1994).

[0032] Diese Bemühungen legen nahe, dass ein Kegelkalorimeterinstrument, das die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit misst und mit einem Wärmefluss von 88 kW betrieben wird, ein Test ist, der zur Vorauswahl von Stoffen auf ihre Eignung in Beschichtungen für Kabel in Versorgungsschächten geeignet ist.

[0033] Zusätzlich zu Wärmefreisetzungsgeschwindigkeiten glaubt man, dass die Bildung von Kohlestruktur für ein Material wichtig ist, um den UL-910-Test zu bestehen. Wenn ein typischer Siliconkautschuk verbrennt, ist die Kohlestruktur ziemlich zerbrechlich und schuppig. So kann, wenn ein Kabel mit einem typischen Silicon überzogen ist, die Kohle abschuppen oder während der Verbrennung brechen, wobei neue Polymeroberflächen zu Pyrolyse ebenso wie das Kabelkernmaterial beigesetzt werden. Wenn die Kohlestruktur hart bleibt, besteht eine Möglichkeit, dass die Flammenausbreitung abnehmen wird.

[0034] Kohle kann visuell anhand der Menge an Rissen, anhand der Feststellung, ob sich die Risse vertikal durch die Probe erstrecken, anhand vertikaler Expansion, anhand von Farbveränderung und anhand der Menge von sichtbarem unverbranntem Material bewertet werden. Gemachte Messungen können Gewichtsverlust, chemische Zusammensetzung oder Höhe der Expansion umfassen.

[0035] Schließlich ist Rauchentwicklung eine wichtige Komponente für das Bestehen des UL-910-Tests. Wie oben diskutiert, muss, um den Steiner-Tunnel-Test zu bestehen, die maximale optische Rauchdichte kleiner als 0,5 und der Mittelwert kleiner als 0,15 sein. Rauchentwicklung in Siliconkautschuk wird typischerweise durch die Zugabe von Rauchpackungen gesteuert, die Verbindungen, wie etwa Platinverbindungen, Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid, enthalten.

BEISPIELE

Testverfahren

[0036] In den folgenden Beispielen wurden Wärmefreisetzungsraten mithilfe eines Kegelkalorimeters bestimmt. In dem Kegelkalorimeter ist ein konischer elektrischer Brenner oberhalb der Probe angeordnet, um einen definierten Wärmefluss in Richtung der Probe freizusetzen. Ein Funkenzünder ist oberhalb der Oberfläche der Probe angeordnet und wird verwendet, um die flüchtigen Gase, die von der Probe abdestillieren, zu entzünden. Wenn sich die flüchtigen Substanzen entzünden, wird die Zeit bis zur Entzündung aufgezeichnet und der Funkenzünder wird abgeschaltet. Die Sauerstoffkonzentration als eine Funktion der Zeit wird gemessen, um die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Dies basiert auf dem Prinzip, dass für die meisten Kunststoffe eine konstante Wärmemenge pro Masseinheit von Sauerstoff, der in der Verbrennung verbraucht wird, freigesetzt wird. Dieser Kalorimeter ist ein Sauerstoffverbrauchskalorimeter, ASTM E1354. Gegeben, dass die Sauerstoffkonzentrationen viel leichter bestimmt werden können als der Wärmeausstoß über die Zeit, stellt der Sauerstoffverbrauchskalorimeter einen leichten Weg dar, um die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit von Materialien zu bestimmen.

[0037] Die Dimensionen der Proben waren 0,10 m × 0,10 m × 6,3 mm und sie wurden in einer horizontalen Anordnung mit einem Metallrahmen getestet, der in der ASTM-Norm beschrieben ist, um zu verhindern, dass die Proben sich nach oben aufrollen. Zwei Wärmeflüsse von 50 und 88 kW/m² wurden verwendet und sind in jedem Beispiel spezifiziert. Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit, HRR, die die Größe eines Feuers bestimmt, wird aus den Sauerstoffverbrauchsdaten bestimmt und differenziert, wie viel Wärme von einer Oberfläche der Probe pro Zeiteinheit freigesetzt wird.

[0038] Proben, die an Kabeln getestet wurden, wurden auf Kupferdraht als Isolatoren beschichtet. Ein verdrehtes Paar von isolierten Drähten wurde dann mit einem Mantel mit der gleichen Probe beschichtet, um eine

Dicke von 0,457 mm zu ergeben. Das Beschichtungsgewicht des Materials betrug etwa 1.600 g pro linearem Meter von Kabel.

Beispiel 1

[0039] Elastomerproben wurden compoundiert, um die Auswirkung von Wollastonit auf das Leistungsvermögen bei Feuer eines Modellsiliconelastomernetzwerkes verglichen mit dem Leistungsvermögen bei Feuer von Siliconelastomeren mit verschiedenen Füllstoffen zu zeigen. Proben wurden unter Verwendung von Füllstoff, ausgewählt aus Diatomeenerde, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, pyrogener Kieselsäure und Wollastonit, hergestellt. Die Menge von Füllstoff in jeder Probe betrug 10 Vol.-%. Vol.-% wird verwendet, um sicherzustellen, dass das gleiche Volumen von Siliconkautschukbrennstoff für jede Testprobe zur Verfügung steht.

[0040] Das Modellelastomernetzwerk bestand aus einem dimethylvinylsiloxyterminierten Dimethylsiloxan mit einem mittleren Polymerisationsgrad (DP) von 434, das mit einem trimethylendverkappten Polymethylwasserstoffsiloxan mit einem mittleren DP von 65 unter Verwendung eines Platinkatalysators hydrosilyliert war. Das Verhältnis von SiH zu Si-Vinyl wurde bei 1,5:1,0 konstant gehalten und die Menge an Pt betrug 3 ppm. Proben wurden unter Verwendung eines Vacuum Power Mixer Plus von Whip Mix[®] Corporation, Louisville, Kentucky, hergestellt und bei 170°C 15 Minuten gehärtet. Proben wurden dann in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 50 kW/m² geprüft. Die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit(HRR)-Daten als eine Funktion der Zeit sind in [Fig. 1](#) ersichtlich.

[0041] Eine Kontrollprobe, gekennzeichnet als Probe 1-6, des Modellelastomernetzwerkes wurde ohne Füllstoff zum Vergleich mit den gefüllten Proben compoundiert. Die mit Diatomeenerde, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid gefüllten Proben hatten gegenüber der Kontrolle keine wesentlichen Verbesserungen in der HRR, Kohlestruktur oder im Gewichtsverlust nach Verbrennung. Die Probe, die mit Aluminiumoxid gefüllt war, hatte eine wesentlich höhere HRR als die Kontrollprobe und einen extrem hohen Gewichtsverlust nach Verbrennung, was in Tabelle ersichtlich ist. Das mit Wollastonit gefüllte Siliconelastomer hatte ein extrem niedriges HRR-Profil. Das Material schäumte nicht und expandierte vertikal wie die anderen Proben und der Gewichtsverlust war sehr niedrig, bei 20 Gew.-%. Dies zeigte, dass das Silicon mit Wollastonitfüllstoff in einem Feuer nicht so schnell wie entweder die Kontrolle oder die anderen gefüllten Proben verbraucht wurde.

Tabelle 1 Vergleich von Gewichtsverlust nach Verbrennung

Probe	Füllstoff	Dichte g/cm ³	Mittlere Teilchengröße, µm	Gewichtsverlust nach Verbrennung, Gew. - %
1-1	Diatomeenerde (5 µm)	2,65	2,65	30
1-2	Wollastonit	2,9	12	20
1-3	Calciumcarbonat	2,6	0,075	28
1-4	Aluminiumoxid	3,2	0,013	49
1-5	Pyrogene Kieselsäure MS 75D	2,04	*	34

* Oberfläche 250 m²/g

Beispiel 2

[0042] Zwei flüssige Siliconkautschuke wurden für Beschichtungen für Kabel für Versorgungsschächte formuliert. Probe 2-1 enthielt Wollastonit. Probe 22 enthielt Diatomeenerde. Beide Proben enthielten die Folgenden: 18,7 Gew.-% Dimethylsiloxan, dimethylvinylsiloxyterminiert mit einem Polymerisationsgrad von 830; 8,8 Gew.-% Dimethylsiloxan, dimethylvinylsiloxyterminiert mit einem Polymerisationsgrad von 434; 16,2 Gew.-% dimethylvinyliertes und trimethyliertes Siliciumdioxid; 0,7 Gew.-% Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan, hydroxyterminiert mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 8; 3,3 Gew.-% Hexamethyldisilazan; 0,2 Gew.-% Wasser; 9,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure mit einer Oberfläche von 250 m²/g; 1,9 Gew.-% Cerhydrat, 2,3 Gew.-% tri-

methyloxyterminiertes Dimethyl-Methylwasserstoff-Siloxan mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 8; 0,06 Gew.-% 2-Methyl-3-butin-2-ol; 0,1 Gew.-% Platinkomplexe und 38,7 Gew.-% eines zweiten anorganischen Füllstoffs, entweder Wollastonit oder Diatomeenerde. Die obigen wurden miteinander in einem Baker Perkins Mischer vermischt. Die Materialien wurden bei 150°C 20 Minuten gehärtet und 4 Stunden bei etwa 200°C nachgehärtet. Jedes Material wurde in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 88 kW/m² geprüft und die HRR-Daten sind in [Fig. 2](#) ersichtlich.

[0043] Probe 2-1, gefüllt mit Wollastonit, hatte eine niedrigere HRR als Probe 2-2, die mit Diatomeenerde gefüllt war. Es war auch ein wesentlicher Unterschied in den Kohlestrukturen vorhanden; die mit Diatomeenerde gefüllte Probe hatte eine zerbrechliche, schuppige Oberfläche, die mit tiefen Rissen durchsetzt war, während die mit Wollastonit gefüllte Probe eine zähe, harzartige Kohle mit wenigen Oberflächenrissen hatte. Die Oberflächenintegrität von Probe 2-1 war der von Probe 2-2 weit überlegen.

Beispiel 3

[0044] Hochkonsistente Kautschuke wurden für Beschichtungen für Kabel für Versorgungsschächte formuliert. Probe 3-1 bestand aus der traditionellen Formulierung, die Diatomeenerde als einen zweiten anorganischen Füllstoff zusätzlich zu amorpher Kieselsäure enthielt. Probe 3-2 enthielt Wollastonit anstelle der Diatomeenerde. Probe 3-3 enthielt eine 50/50-Mischung von Diatomeenerde und Wollastonit anstelle der Diatomeenerde. Alle Proben enthielten die Folgenden: 16,8 Gew.-% Grundmischung 1; 16,8 Gew.-% Grundmischung 2; 1,0 Gew.-% Platinkomplexe und 1,0 Gew.-% 2,4-Dichlorbenzylperoxid; 0,6 Gew.-% Grundmischung 3 und 60,0 Gew.-% eines zweiten anorganischen Füllstoffs.

Grundmischung 1 enthielt 51 Gew.-% dimethylvinylsiloxyterminiertes Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan; 19 Gew.-% amorphe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 250 m²/g; 22 Gew.-% hydroxyterminiertes Dimethylsiloxan und 3 Gew.-% hydroxyterminiertes Phenylmethylsiloxan. Grundmischung 1 hatte eine Plastizität von 1,8 bis 1,9 mm.

Grundmischung 2 enthielt 20 Gew.-% Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von 250 m²/g, behandelt mit Vinyltrimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan; 11 Gew.-% dimethylvinylsiloxyterminiertes Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan; 61 Gew.-% dimethylvinylsiloxyterminiertes Dimethylsiloxan und 4 Gew.-% hydroxyterminiertes Dimethylsiloxan. Grundmischung 2 hatte eine Plastizität von 1,4 bis 1,5 mm.

Grundmischung 3 enthielt 6 Gew.-% α -hydroxy- ω -methoxyterminiertes Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan; 25 Gew.-% amorphe Kieselsäure mit einer Oberfläche von 250 m²/g; 19 Gew.-% hydroxyterminiertes Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan; 48 Gew.-% dimethylvinylsiloxyterminiertes Dimethylsiloxan und 2,5 Gew.-% verschiedener Cyclosiloxane.

[0045] Alle Stoffe wurden miteinander in einem Baker Perkins Mischer vermischt und in einer Heißpresse bei 150°C 20 Minuten gehärtet. Die Proben wurden 4 Stunden bei 200°C nachgehärtet. Jede Probe wurde in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 88 kW/m² geprüft und die HRR-Daten als eine Funktion der Zeit sind in [Fig. 3](#) ersichtlich.

[0046] Probe 3-2, die mit Wollastonit gefüllte Probe, hatte eine niedrigere freigesetzte Gesamtwärme als Probe 3-1, die mit Diatomeenerde gefüllte Probe. In Probe 3-2 war auch die Kohlestruktur hart und harzartig ohne vertikale Expansion, der Gewichtsverlust betrug nur 6 Gew.-% und das Feuer drang nicht durch die "dicke Probe. Probe 3-1 hatte eine schuppige Kohle, die vertikal expandierte, riss und einen Gewichtsverlust von 12 Gew.-% hatte. Somit waren wesentliche Verbesserungen in der mit Wollastonit gefüllten Probe im Vergleich zu der mit Diatomeenerde gefüllten Probe vorhanden. Die großen Peaks im HRR-Profil der Probe 3-3 sind von dem Selbstausschlagphänomen. Der Kegelkalorimeter misst Sauerstoffverbrauch und wenn eine Probe sich selbst auslöscht und dann wieder entzündet, gibt es eine große Änderung im Sauerstoffverbrauch, die im HRR-Profil als Peaks zu sehen ist. Somit erwies sich die 50/50-Mischung der beiden Füllstoffe als eine Verbesserung im Leistungsvermögen bei Feuer, da dieses Material unter diesem hohen Wärmefluss nun selbstauslöschend war. Auch die Kohle war ähnlich zu Probe 3-2 und der Gewichtsverlust betrug nur 8 Gew.-%.

Beispiel 4

[0047] Hochkonsistente Kautschuke wurden mit unterschiedlichen Größen von Wollastonit wiederum als Beschichtungen für Kabel für Versorgungsschächte formuliert. Probe 4-1 unten hat einen Wollastonit mit einer mittleren Teilchengröße von 12 μ m und einem Teilchengrößenbereich von 1 bis 393 μ m. Probe 4-2 hat einen Wollastonit mit einer mittleren Teilchengröße von 10 μ m und einem Teilchengrößenbereich von 1 bis 119 μ m. Die Formulierungen sind identisch mit denen in Beispiel 3, mit der Ausnahme, dass Grundmischung 1 und Grundmischung 2 zu Grundmischung 4 und Grundmischung 5 geändert wurden. Grundmischung 4 besteht

aus 20 Gew.-% Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von 250 m²/g, 33 Gew.-% Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan, dimethylvinylsiloxyterminiert, 38 Gew.-% Dimethylsiloxan, dimethylvinylsiloxyterminiert, 6 Gew.-% Dimethylsiloxan, hydroxyterminiert, und 12 Gew.-% Cyclosiloxanen und hatte eine Plastizität von 63 bis 67 hatte. Grundmischung 5 besteht aus 20 Gew.-% Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von 250 m²/g, 50 Gew.-% Dimethyl-Methylvinyl-Siloxan, dimethylvinylsiloxyterminiert, 23 Gew.-% Dimethylsiloxan, hydroxyterminiert, 3 Gew.-% Phenylmethylsiloxan, hydroxyterminiert, und 4 Gew.-% Cyclosiloxanen und hatte eine Plastizität von 70 bis 73. Die Stoffe wurden in einem Baker Perkins Mischer vermischt und in einer Heißpresse bei 150°C 20 Minuten gehärtet. Die Proben wurden 4 Stunden bei 200°C nachgehärtet. Jede Probe wurde in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 88 kW/m² geprüft und die HRR-Daten als eine Funktion der Zeit sind in [Fig. 4](#) ersichtlich.

[0048] Die HRR von Probe 4-1 und 4-2 ist sehr ähnlich. Es gibt auch keinen wesentlichen Unterschied in den Kohlestrukturen der beiden Materialien. Der Unterschied in der mittleren Teilchengröße, etwa 2 µm, scheint wenig Unterschied zu machen.

Beispiel 5

[0049] Hochkonsistente Kautschuke wurden mit und ohne Platinkomplexe für Beschichtungen für Kabel für Versorgungsschächte formuliert. Platin ist ein Rauchverringermittel. Die Formulierung des Elastomers war identisch mit Probe 4-1, ausgenommen, dass die Menge an Platinkomplexen auf 0,0 Gew.-% in Probe 5-1 und 0,5 Gew.-% in Probe 5-2 geändert wurde. Jede Probe wurde in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 50 kW/m² geprüft und die HRR-Daten als eine Funktion der Zeit sind in [Fig. 5](#) ersichtlich.

[0050] Die HRR von Probe 5-1 und 5-2 ist sehr ähnlich. Es gibt auch keinen wesentlichen Unterschied in den Kohlestrukturen der beiden Materialien. Somit hat die Abwesenheit von Platinkomplexen wenig entscheidende Auswirkung auf das Leistungsvermögen des Elastomers bei Feuer.

Beispiel 6

[0051] Elastomerproben wurden compoundiert, um die Wirkung von Wollastonit, der mineralisches Calciumsilicat ist, im Vergleich zu einem synthetischen Calciumsilicat, Celite C von World Minerals Inc., Lompoc, CA mit einer B.E.T.-Oberfläche von 175 m²/g auf das Leistungsvermögen eines Modellsiliconelastomernetzwerks bei Feuer zu zeigen. Die Füllstoffmenge in jeder Probe betrug 10 Vol.-%. Vol.-% wird verwendet, um sicherzustellen, dass das gleiche Volumen von Siliconkautschukbrennstoff für jede Testprobe verfügbar ist.

[0052] Das Modellelastomernetzwerk bestand aus einem dimethylvinylsiloxyterminierten Dimethylsiloxan mit einem mittleren Polymerisationsgrad (DP) von 434, das mit einem trimethylendverkappten Polymethylwasserstoffsiloxan mit einem mittleren DP von 65 unter Verwendung eines Platinkatalysators hydrosilyliert war. Das Verhältnis von SiH zu Si-Vinyl wurde bei 1,5:1,0 konstant gehalten und die Menge an Pt betrug 3 ppm. Proben wurden unter Verwendung eines Vacuum Power Mixer Plus von Whip Mix[®] Corporation, Louisville, Kentucky, hergestellt und bei 170°C 15 Minuten gehärtet. Proben wurden dann in dem Kegelkalorimeter bei einem Wärmefluss von 50 kW/m² geprüft. Die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeits(HRR)-Daten als eine Funktion der Zeit sind in [Fig. 6](#) ersichtlich. Probe 6-1 enthält ein synthetisches Calciumsilicat, während Probe 6-2 Wollastonit enthält. Probe 6-1 hat eine höhere Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit und einen höheren Gewichtsverlust von 28 % im Vergleich zu 22 %. Die Kohlestruktur von Probe 6-1 ist auch ziemlich zerbrechlich. Somit muss Wollastonit oder mineralisches Calciumsilicat verwendet werden, um das Leistungsvermögen des Elastomers bei Feuer zu verbessern.

Beispiel 7

[0053] Hochkonsistente Kautschuke wurden für Beschichtungen für Kabel für Versorgungsschächte formuliert. Probe 7-1 bestand aus der traditionellen Formulierung, die Diatomeenerde als zweiten anorganischen Füllstoff und Aluminiumtrihydrat und Magnesiumoxid als Rauchverringerspaket enthält, wobei Probe 7-2 Wollastonit als den zweiten anorganischen Füllstoff enthält. Probe 7-1 enthielt die Folgenden: 17,0 Gew.-% Grundmischung 4; 17,0 Gew.-% Grundmischung 5; 0,1 Gew.-% Platinkomplexe; 1,0 Gew.-% 2,4-Dichlorbenzoylperoxid; 0,6 Gew.-% Grundmischung 3, 7,0 Gew.-% Aluminiumtrihydroxid; 3,5 Gew.-% Magnesiumoxid und 53,8 Gew.-% Diatomeenerde. Probe 7-2 enthielt die Folgenden: 18,9 Gew.-% Grundmischung 4; 18,9 Gew.-% Grundmischung 5; 0,1 Gew.-% Platinkomplexe; 1,0 Gew.-% 2,4-Dichlorbenzoylperoxid; 0,6 Gew.-% Grundmischung 3 und 60,5 Gew.-% Wollastonit. Diese Materialien wurden auf einen blanken Kupferdraht der Stärke 24 aufgetragen. Ein Paar Bleidrähte wurde miteinander verdreht und mehr Material wurde aufgetragen,

um den Draht zu ummanteln. Das Gewicht von Siliconbeschichtungsmaterial auf dem Kabel betrug etwa 1.600 g pro linearem Meter. Diese Testkabel wurden in dem UL-910-Tunnel getestet. 7-1 fiel durch den Tunneltest durch, während 7-2 die UL-910-Testerfordernisse für Rauch- und Flammenausbreitung erfüllte.

Patentansprüche

1. Siliconzusammensetzung, enthaltend:

- (A) 30 bis 90 Gew.-% eines wärmehärtbaren Organosiloxanpolymers, das mindestens zwei Alkenylgruppen pro Molekül enthält,
- (B) 1 bis 65 Gew.-% eines verstärkenden Siliciumdioxidfüllstoffs, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung,
- (C) 5 bis 70 Gew.-% Wollastonit mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 30 µm, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, und
- (D) eine Härtungskomponente, die ausreichend ist, um die Zusammensetzung zu härten.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung nach Härtung eine maximale Wärmefreisetzung von weniger als 100 kW/m² aufweist, wenn bei einem Wärmefluss von 50 kW/m² getestet.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente (A) ein vinylhaltiges Polydimethylsiloxan ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-3, Di-t-butylperoxid, Benzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, Monochlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid und tert.-Butylcumylperoxid.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Komponente (D) aus einem Organowasserstoffsiloxanvernetzungsmittel und einem Platingruppenmetallkatalysator besteht.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner eine wirksame Menge eines Rauchverringermittels enthält, welches eine Platinverbindung ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner einen anderen Füllstoff enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diatomeenerde, Calciumcarbonat, Titandioxid und Glimmer.

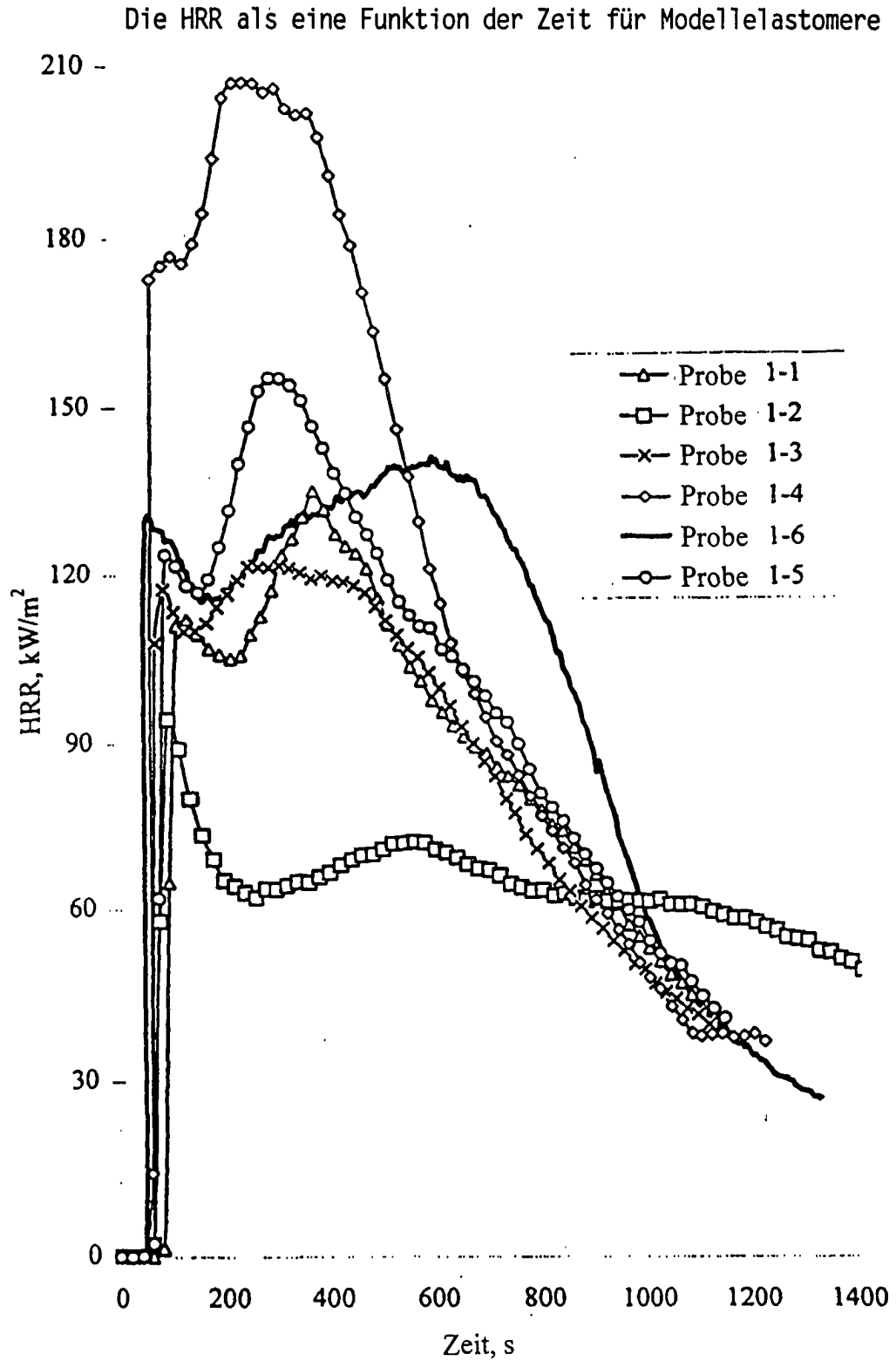
8. Übertragungskabel, das eine gehärtete Siliconkautschukbeschichtung enthält, die hergestellt wurde, indem eine Zusammensetzung gehärtet wurde, die durch Mischen und Härten von:

- (A) 30 bis 90 Gew.-% eines wärmehärtbaren nichthalogenierten Polydimethylsiloxanpolymers, das mindestens zwei Alkenylgruppen pro Molekül enthält,
- (B) 5 bis 25 Gew.-% verstärkenden Siliciumdioxid,
- (C) 5 bis 70 Gew.-% Wollastonit mit einem mittleren Länge/Breite-Verhältnis von mindestens 3 zu 1 und einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 25 µm und
- (D) einer ausreichenden Härtungskomponente, um die Zusammensetzung zu härten, gebildet wurde.

9. Übertragungskabel nach Anspruch 8, wobei die Siliconzusammensetzung in einer Manteldicke von 0,2 bis 0,6 mm beschichtet ist und fähig ist, den UL-910-Entflammbarkeitstest zu bestehen.

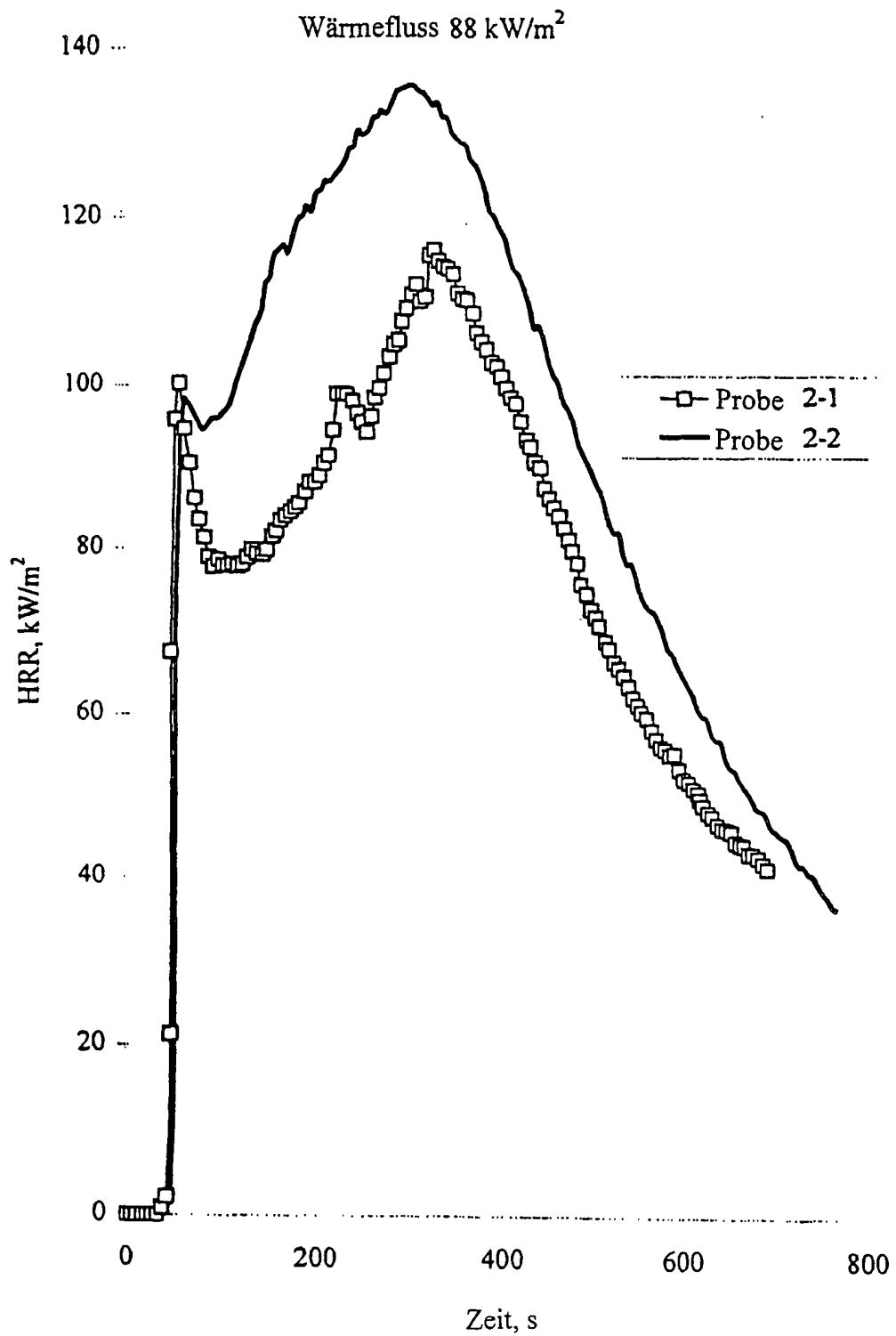
Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

FIG. 1



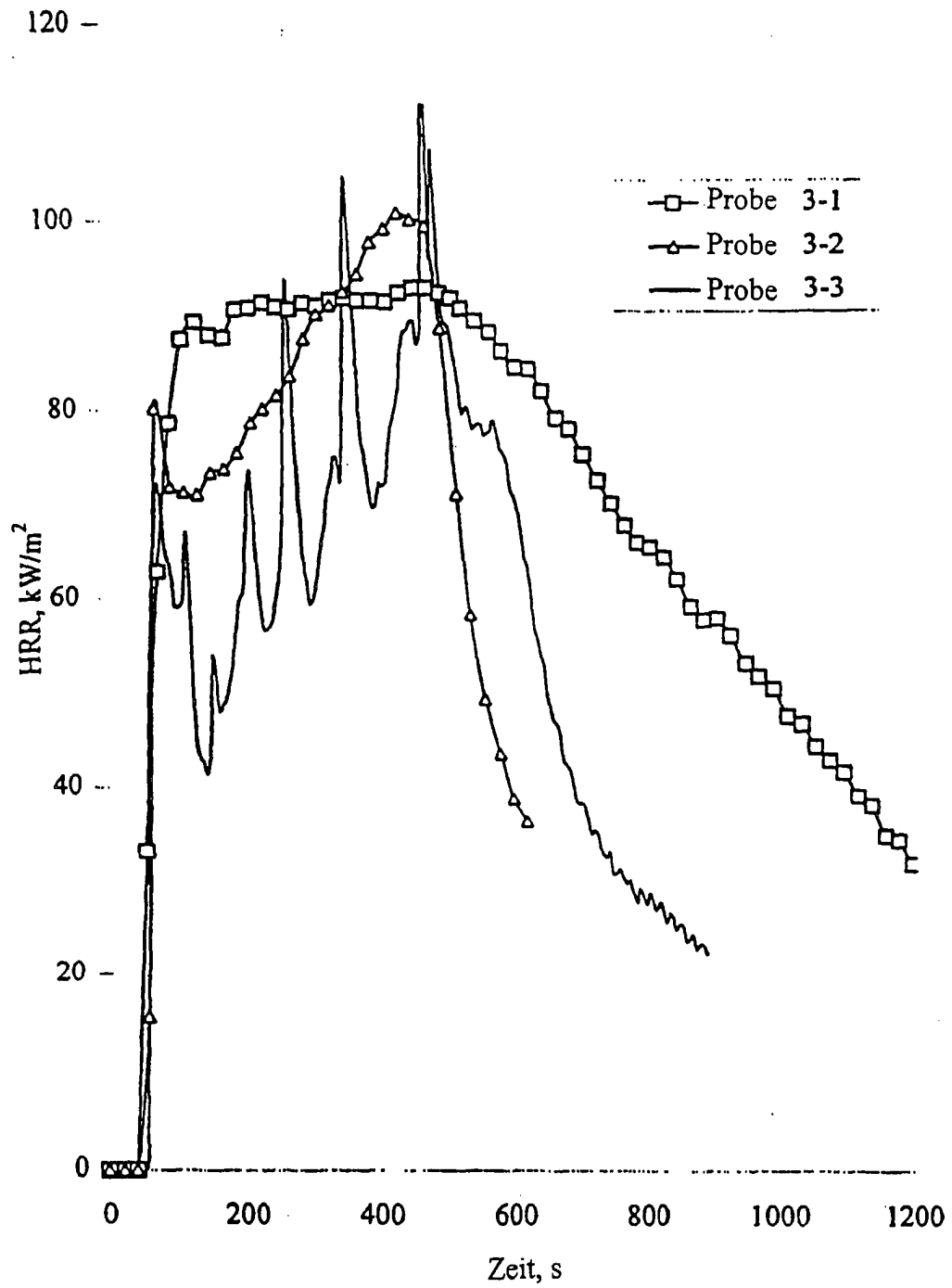
FIGUR 2

Die HRR als eine Funktion der Zeit für LSR-Kabelmaterialien



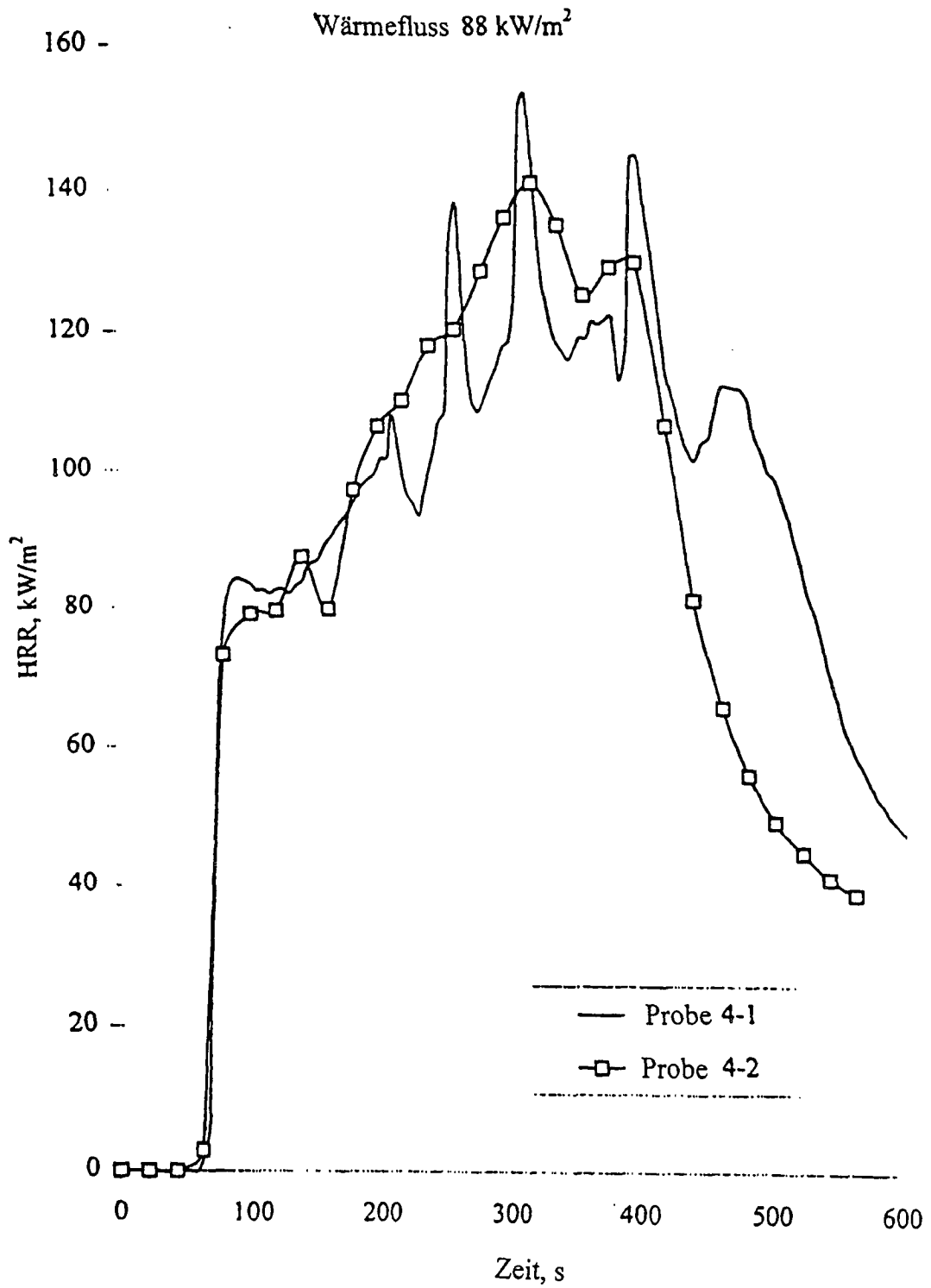
FIGUR 3

Die HRR als eine Funktion der Zeit für HCR-Kabelmaterialien



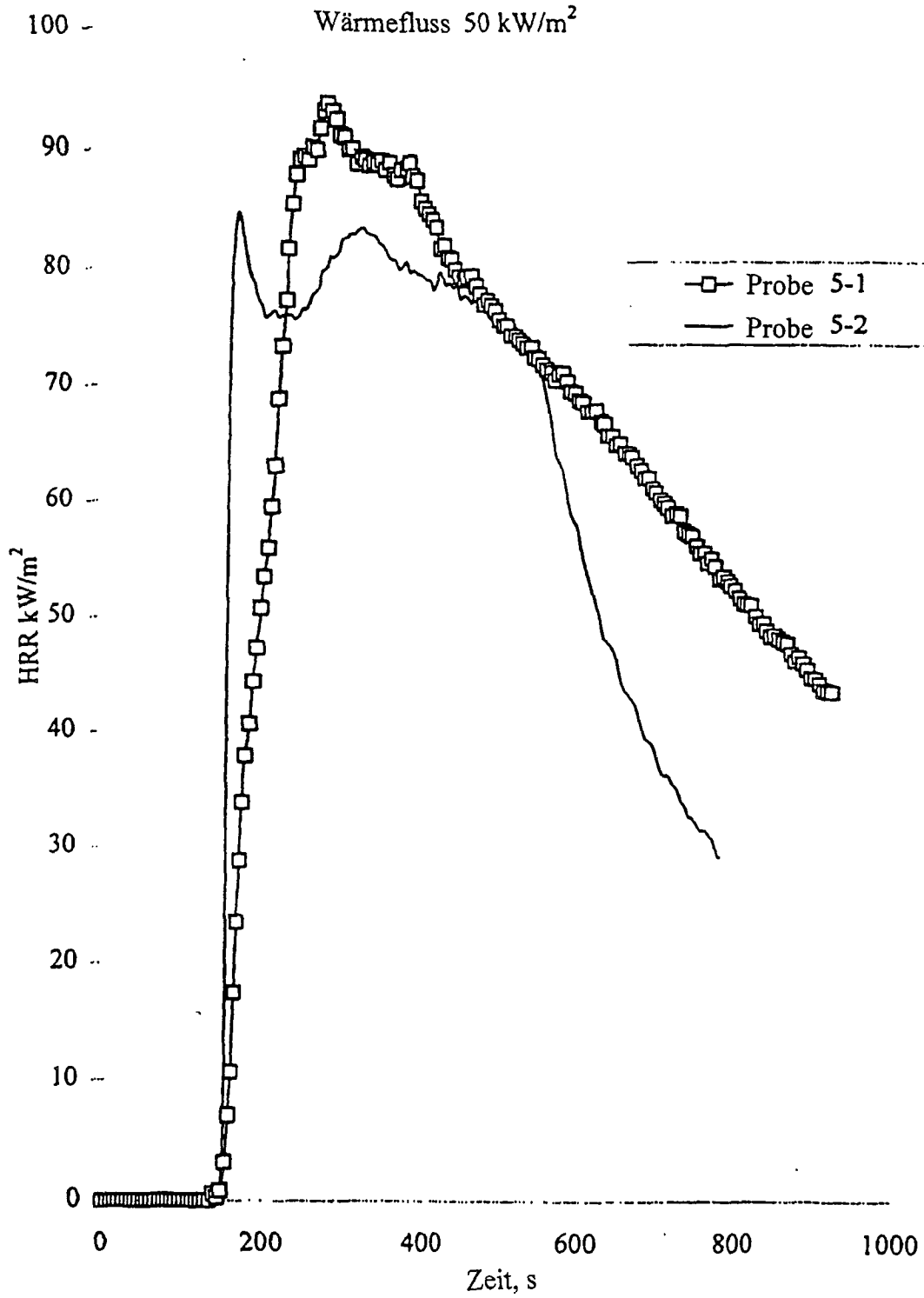
FIGUR 4

Die HRR als eine Funktion der Zeit für hochkonsistenten Siliconkautschuk



FIGUR 5

Die HRR als eine Funktion der Zeit für hochkonsistenten Siliconkautschuk



FIGUR 6

Die HRR als eine Funktion der Zeit für Modellelelastomere

