[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
H01B 7/34
H01B 3/46

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98804532.X

[43]公开日 2000年5月17日

[11]公开号 CN 1253655A

[22]申请日 1998.3.23 [21]申请号 98804532.X
[30]优先权
[32]1997.3.21 [33]GB [31]9705845.7
[86]国际申请 PCT/GB98/00875 1998.3.23
[87]国际公布 WO98/43251 英 1998.10.1
[85]进入国家阶段日期 1999.10.26
[71]申请人 德雷卡英国有限公司
地址 英国泰恩－威尔
[72]发明人 G·J·里德 L·S·莱奇
H·J·赖特

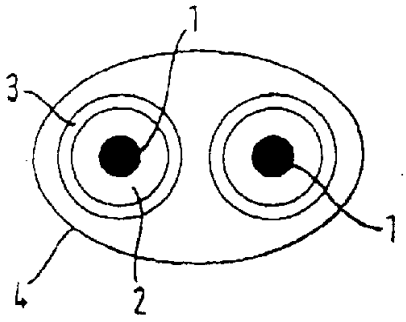
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书4页 说明书18页 附图页数1页

[54]发明名称 用作绝热材料的组合物

[57]摘要

本发明涉及在瞬间升高温度的条件下如在起火过程中经历的高温 条件下起作用的、在制品中用作绝热或热阻隔材料的组合物。使用本 发明的组合物的制品包括具有耐火性能的电缆和光缆，电子组配件如 终端和电缆夹头，以及需要用作隔火材料的填隙化合物。本发明还提 供一种组合物，它在起火过程中经历的升高温度下为延性或柔性的，从而在火焰中保持在原位而使之继续用作热阻隔材料。



ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、需要在瞬间提高的温度条件下起作用的、在制品中用作绝热或热阻隔材料的组合物，它包括至少两种组分，两种组分的第一种在第一个较低温度范围内的温度下是延性或柔性的，但是，在高于上述较低温度范围但低于耐火性能所要求的温度上限的温度下发生物理或化学变化，两种组分中的第二种组分被分散在第一种组分中，和第一种组分在较低温度范围内起内聚粘结作用从而保持第二种组分并基本上保持在原位，第二种组分在过渡至第二较高温度范围时会发生物理或化学变化，在较高温度范围内第二种组分是延性或柔性的，并具有强内聚力而能够在较高温度范围内的温度下基本上保持在原位，较高温度范围的下限低于耐火性能所要求的温度上限。

2、根据权利要求 1 的组合物，其中第一种和第二种组分被混合，从而使得在火灾中在较高温度范围内第一种组分的反应产物分散于整个第二种组分中。

3、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中第一种组分的状态的改变是熔化或分解。

4、根据权利要求 1，2 或 3 的组合物，其中第二种组分的状态的改变是熔化和/或分解。

5、根据权利要求 4 的组合物，进一步包括第三种组分，后者在整个较高温度范围内保持稳定呈固相，从而提高熔化的第二种组分的粘度。

6、根据权利要求 4 或 5 的组合物，其中第一种组分是分解成固相残余物的材料，当熔化时该残余物被分散在第二组分中从而提高其粘度。

7、根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中第一种组分包括聚合物或经反应形成聚合物的试剂。

8、根据权利要求 7 的组合物，其中聚合物是硅橡胶。

9、根据前述权利要求中任何一项的组合物，其中第二种组分包括

铝、硅、镁或硼的氧化物或此类氧化物的混合物。

10、根据权利要求 9 的组合物，其中第二种组分包括硅铝酸盐。

11、根据权利要求 10 的组合物，其中硅铝酸盐用一种物质进行处理将其熔化温度降低至较高温度范围内但低于组合物需要起作用的温度上限。

12、根据权利要求 11 的组合物，其中该物质包括金属氧化物或金属氧化物的前体。

13、根据权利要求 12 的组合物，其中金属氧化物是碱金属氧化物或碱金属氧化物的前体。

14、根据权利要求 13 的组合物，其中前体是碳酸盐或乙酸盐。

15、根据权利要求 10 的组合物，其中硅铝酸盐是白云母形式的云母，它已用碱金属碳酸盐处理而将其熔化温度降低至约 850℃。

16、根据权利要求 9 的组合物，其中第二种组分包括硼酸盐。

17、根据权利要求 16 的组合物，其中硼酸盐是硼酸锌。

18、根据权利要求 16 或 17 的组合物，其中第二种组分包括金属氧化物。

19、根据权利要求 18 的组合物，其中金属氧化物的金属选自铅，锶，钙，铁，钡，钇，钒，钾，铬，钨和钼，锂，镁，钠，锆，钛。

20、根据前面权利要求中任何一项的组合物，其中第二种组分包括一种在熔化后形成水玻璃、磷酸盐玻璃、电子玻璃、硫酸盐玻璃或硼酸盐玻璃的材料。

21、根据前面权利要求中任何一项的组合物，其中第二种组分是非潮解性的。

22、根据权利要求 21 的组合物，其中第二种组分是铅玻璃或铅玻璃的原料。

23、根据前面权利要求中任何一项的组合物，其中第二种组分包括在加热后熔化就地形成玻璃的不同氧化物的离散颗粒的混合物。

24、用于制造绝热性耐火材料的组合物，它包括与金属氧化物或金属氧化物前体或金属氧化物或金属氧化物前体的混合物混合的或用

其处理的可熔性氧化物材料从而将其熔化温度降低到比在火灾中经常经历的温度低的温度。

25、根据权利要求 24 的组合物，其中可熔性材料是在处理之前具有高于 1000℃的熔化温度的氧化物。

26、根据权利要求 25 的组合物，其中可熔性氧化物材料是硅铝酸盐。

27、根据权利要求 24、25 或 26 的组合物，其中金属氧化物是碱金属氧化物。

28、根据权利要求 24、25、26 或 27 的组合物，其中所述金属氧化物是氧化铅，氧化锑或这些氧化物的混合物或这些氧化物的前体。

29、根据权利要求 24－28 中任何一项的组合物，其中组合物包括：可熔性的可形成玻璃或陶瓷的那些氧化物与金属氧化物或金属氧化物前体的混合物。

30、根据权利要求 24－28 中任何一项的组合物，其中组合物包括通过与金属氧化物一起加热进行预处理而形成降低熔化温度的组合物的可熔性氧化物材料。

31、根据权利要求 24－30 中任何一项的组合物，进一步包括耐火材料。

32、根据权利要求 31 的组合物，其中耐火性氧化物包括氧化硅，氧化铝或硅铝酸盐。

33、一种组合物，它包括：

－聚合物，在室温下和在较低的提升温度范围内提供完整性和延性

－玻璃或可熔性氧化物组分，在较高的温度范围内提供完整性和延性和

－在火灾中经历的所有温度条件下表现稳定和保持固态的耐火材料。

34、熔化温度低于在火灾中经常经历的最高温度的玻璃或非结晶性材料的生产方法，它包括：将碱金属氧化物或碱金属氧化物和该氧化物的前体的混合物加入到耐火性氧化物中，然后将组合物熔化。

35、根据权利要求 34 的方法，其中耐火性氧化物包括氧化铝，

氧化硅，氧化镁和这些氧化物的复合物。

36、用于制造绝热性耐火材料的组合物，它包括聚合物，和在加热时熔化就地形成低温熔化型玻璃的不同氧化物的离散颗粒的混合物。

37、根据权利要求 36 的组合物，其中聚合物是在加热时分解形成氧化硅的硅氧烷聚合物。

38、根据权利要求 36 或 37 的组合物，其中混合物在 450－850℃范围内的温度下熔化。

39、根据权利要求 36、37 或 38 的组合物，其中混合物包括硼酸盐。

40、根据权利要求 36－39 中任何一项的组合物，其中混合物包括金属氧化物。

41、根据权利要求 40 的组合物，其中金属氧化物是氧化铅或氧化锑或铅和锑氧化物的混合物。

42、需要在瞬间提高的温度条件下起作用的制品，它包括绝热层，后者包括根据权利要求 1－41 中任何一项的组合物。

43、包括一根或多根导电体和绝热层的电缆，绝热层包括根据权利要求 1－41 中任何一项的组合物，该组合物构成了电绝缘材料或电绝缘材料的一层或多层或单独的层。

44、根据权利要求 43 的电缆，其中硅氧烷绝缘层包覆导电体和组合物层包围硅氧烷绝缘层。

说　明　书

用作绝热材料的组合物

本发明涉及在瞬间升高温度的条件下如在起火过程中经历的高温条件下起作用的、在制品中用作绝热或热阻隔材料的组合物。使用本发明的组合物的制品包括具有耐火性能的电缆和光缆，电子组配件如终端和电缆夹头，以及需要用作隔火材料的填隙化合物。

在起火过程中必须承受高温或在高温下继续起作用的制品中已经使用各种材料用作热阻隔材料。此类材料包括，例如，适时熔化形成陶瓷涂层的某些金属氧化物以及在超过了该制品需要发挥作用的最高温度的温度下仍保持为固体状态的惰性材料。例如，可使用氧化镁，它在有机物质燃烧起火所达到的温度下基本上保持惰性。氧化镁可存在于金属壳体内。

还已使用聚合物材料。一些聚合物，如硅橡胶，在高达 300℃的温度下表现稳定，但高于这些温度将发生分解形成二氧化硅的绝热灰尘，后者则在更高温度下保持稳定。然而二氧化硅灰尘多少有些脆性并会掉落或破碎。其它聚合物如聚酰胺在 300－400℃的温度下熔化并趋向于流淌开，结果在制品的一部分上损失了所需要的绝热性能。

在电子和建筑工业中，该制品必须符合 ISO 834 第 I 部分规定的标准，它要求在按照规定时间/温度曲线加热时该制品仍能够起作用。在许多情况下在这些条件下材料的性能受到温度的影响，在该温度下组分材料会改变状态或发生化学反应。以各种形式使用的一种这类材料是硅铝酸盐。一般来说，随着硅铝酸盐的硅酸盐含量的下降，熔化温度将提高。纯氧化铝在大约 2050℃下熔化，而硅铝酸盐的天然白云母形式则在大约 1100℃下熔化。在大多数起火的情形下温度不会达到 1100℃，所以如果白云母构成火阻隔体系的一部分，则在起火过程中保持在固相状态下。这类体系易发生机械故障，因为阻隔体系在起火过程中处于非延性状态。如果白云母属于颗粒形式并由阻隔体系的其

它组分保持在原位，则随着温度的升高它将丧失完整性，因此容易掉落。如果白云母处于烧结形式，则由于起火过程中经历的热膨胀、机械撞击和振动所引起的运动而容易破碎。破碎使燃烧的火焰前面的和热的气态产物穿透阻隔体系。在组合物用作填隙的火焰阻隔材料的应用中，失败会导致燃烧例如从建筑物的一间房子穿透和发展到另一间房子或从一层穿透和发展到另一层。在电子应用中，火焰阻隔的失败同样导致电子完整性的损失。

对于具有绝热性能的组合物仍然有需求，即在起火过程中经历的高温下是延性或柔性的并保持完整性，从而在火焰中保持在原位而使之继续用作热阻隔材料。

根据本发明的第一个方面，需要在瞬间提高的温度条件下起作用的、在制品中用作绝热或热阻隔材料的组合物包括至少两种组分，两种组分的第一种在第一个较低温度范围内的温度下是延性或柔性的，但是，在高于所述较低温度范围但低于耐火性能所要求的温度上限的温度下发生物理或化学变化，两种组分中的第二种组分被分散在第一种组分中，和第一种组分在较低温度范围内起内聚粘结作用从而保持第二种组分并基本上保持在原位，第二种组分在过渡至第二较高温度范围时会发生物理或化学变化，在较高温度范围内第二种组分是延性或柔性的，并具有较强的内聚力而能够在较高温度范围内的温度下基本上保持在原位，较高温度范围的下限低于耐火性能所要求的温度上限。

在组合物中，第一种和第二种组分被混合在一起。在起火的情况下，在较高温度范围内第一种组分或第一种组分的反应产物分散在第二种组分中。

第一种组分的状态的变化可以是熔化或分解。第二种组分的状态的变化可以是熔化或分解。

第一种组分包括聚合物。在本文中术语聚合物用来包括聚合物本身和/或可一起反应形成聚合物的各试剂。该聚合物可以是硅橡胶。硅橡胶在高达约 300℃的温度下是稳定的，但高于这些温度它会分解形

成二氧化硅的灰分。二氧化硅灰分是脆性的且本身趋向于掉落或破碎。其它聚合物如聚酰胺和聚酯在 300 - 400℃的温度下熔化且本身会从制品上掉落下来而丧失了绝热性能。

对于第一种组分是在高于第一温度范围的温度下熔化的聚合物的情况，在该聚合物中第二种组分的存在被用来提高熔化聚合物的粘度，从而使之在高于例如 400℃的温度下保持在原位。

第二种组分包括玻璃，当熔化时形成玻璃的那类材料的混合物或结晶性材料。第二种组分在比制品需要承受的最高温度低的温度下熔化。第二种组分可能在高于第一种组分的熔点或分解温度的温度下开始熔化。当第一种组分是一种可分解成固相残余物的材料时，该残余物可分散在熔化的第二种组分中和用于提高其粘度，并随着温度的升高将其保持在原位。

该组合物还可包括第三种组分，它在整个较高温度范围内保持稳定呈固相，从而提高熔化的第二种组分的粘度。对于第一种组分分解后没有固体残余物的情况，可包括第三种组分，或者对于有残余物的情况，可包括第三种组分，为的是进一步提高熔化的第二种组分的粘度。

第三种组分可以是铝、硅或镁的氧化物或此类氧化物的混合物，如硅铝酸盐。第三种组分在达到和高于耐火性能所要求的温度上限的温度(例如 1000℃)下保持在固态，或在低于该温度上限但高于较高温度范围的下限的温度下熔化。以这种方式，第三种组分会形成延性体系，在第二较高温度范围内提供内聚粘结力。例如，硅铝酸盐经处理后使其熔化温度降低到较高温度范围内但低于上限，在该温度下组合物需要起作用。

如以上所述，硅铝酸盐的熔化温度在 1100℃ - 2050℃范围内。我们发现，通过用其它材料处理硅铝酸盐，熔化温度能够降低至同样在火灾中遇到的温度范围内。典型地，该材料包括金属氧化物或金属氧化物的前体。有些金属氧化物是碱金属氧化物。我们发现，通过使用碳酸钠形式的氧化钠，能够实现硅铝酸盐的熔化温度的显著降低。例

如，通过用碳酸钠处理白云母形式的云母，熔化温度能够从 1100℃降低至 850℃。与氧化钠一样，可使用氧化锂或氧化钾或钠、锂和钾氧化物的混合物。通过使用该混合物，熔化温度可降低至 500℃左右。以这种方式处理过的硅铝酸盐可形成第三组分，或以上所指的第二种组分。

当第二种组分由含有钠或钾的材料组成时所遇到的问题是该材料会自然潮解使之不适合某些应用。

优选地，该组合物是非潮解性的。我们发现第二种和/或第三种组分的合适材料能够通过使用其它材料制备，例如含氧化铅的玻璃或此类玻璃的原料。可使用其它金属氧化物。

第二种组分可以是玻璃料形式。然而，玻璃料的使用所带来的缺点是明显增加组合物的成本。加热原料成分形成玻璃和然后熔结和研磨该玻璃颗粒(particlesso)(被引入到第一种组分中)意味着消耗大量的能量和需要几个处理步骤。玻璃料所以显著增加了组合物的成本。我们发现，令人满意的第二种组分能够由玻璃的原料成分的混合物形成。因此，根据本发明的优选形式，第二种组分包括不同氧化物的离散颗粒的混合物，经加热会就地形成玻璃。这种形式的第二种组分的一个可能的缺点是，因为各种成分混合形成玻璃需要花费时间而推迟了熔化，各种成分的熔化温度可高于玻璃的熔化温度。另一方面，熔化各种成分所需要的热量有益于从火焰中带走能量。

优选的材料是经熔化后形成低熔点玻璃的材料，这类玻璃例如是硼酸盐玻璃，磷酸盐玻璃，硫酸盐玻璃，电子玻璃。但第一种组分是硅氧烷聚合物时，它分解形成二氧化硅，和/或二氧化硅被加入到组合物中时，一些二氧化硅将与熔化的玻璃混合而形成粘性的浆状物，一些则溶解在熔化的低熔点玻璃中，从而制造出更高熔点的玻璃和因此提高其粘度。

根据本发明的第二个方面，用于制造绝热性耐火材料的组合物包括聚合物和与金属氧化物或金属氧化物前体或金属氧化物或金属氧化物前体的混合物混合的或用其处理的可熔性材料以便形成一种组合

物，后者在比同样在火灾中经历的温度低的温度下熔化。典型地，熔化的温度降低至低于 1000℃的温度。可熔性氧化物可以是硅铝酸盐，它在处理之前具有高于 1000℃的熔化温度。对于较低的温度范围，可使用硼酸盐如硼酸锌。金属氧化物可以是碱金属氧化物，例如，氧化钠或氧化锂或氧化钾，或来自钠、锂和钾氧化物的混合氧化物，或是氧化铅，三氧化锑，或这些材料的前体或这些氧化物或前体的混合物。

熔化温度的降低程度取决于混合物中金属氧化物和可熔性氧化物的比例。

优选地，熔化发生在某一温度范围内，从而在该温度范围内能够使组合物保持结构完整性。形成一种组合物(它作为金属氧化物或前体的混合物熔化)的优点是提高了熔化的温度范围。

优选地，该温度范围是在 450℃和 1210℃之间。

如以上所指定的，该组合物包括可熔性氧化物和金属氧化物或金属氧化物前体的混合物，或它包括早已与金属氧化物一起加热进行预处理的可熔性氧化物，从而与金属氧化物反应形成降低了熔化温度的组合物。

为了改进组合物在较高温度下的性能，耐火材料(即在比同样在火灾中遇到的温度高的温度下保持固态和稳定的材料)被加入到组合物中。通过添加此类材料，熔化的结晶性材料的粘度得到提高，从而防止熔化的结晶性材料从制品上流走。包含耐火材料还有助于稳定组合物的体积。

根据本发明的再一方面，该组合物包括已改性的耐火性氧化物和玻璃质材料，从而在较宽的温度范围内保持组合物的结构完整性，改性在于调整该玻璃质材料和耐火性氧化物的熔化特性，因此在火灾的各个阶段中保持了粘性液相，在液相-固相粘结中保持了结构完整性。以这种方式能够生产出更佳有效的火焰阻隔材料。

合适的耐火性氧化物包括二氧化硅，氧化铝和硅铝酸盐。

可熔性氧化物可具有在 400℃ - 850℃范围内的熔化或软化点。较低的软化点可通过添加其它材料来实现。

改性的耐火性氧化物可与其它材料一起使用而形成一体系，后者与聚合物主体材料相结合而得到柔性材料或填隙化合物。这些化合物能够被设计成导电性，半导体性，绝缘性或阻燃性，这取决于具体的应用。此外，材料本身就可原样使用。

由于在火灾中经历的条件是短暂的，在整个制品中将有温度梯度，因此在任何时间制品的不同部分将处于不同的温度下。例如，当制品是电缆时，电缆的一侧比另一侧更靠近火焰和因此在最接近火焰的电缆外侧上的温度大大高于远离火焰的那一侧上电缆内部的温度。为此，没有必要提供一种体系，它是柔性的并在所有的温度下提供完整性。只要在所有的时间内制品的一些合适部分处在某温度下，在该温度下体系的各种组分中的一种或其它将提供必要的完整性，则制品的其它部分处在了没有任何组分处于合适相中的温度下。

本发明还涉及一种组合物，它包括任何两种或多种以下组分：

- 聚合物，在室温下和在较低的提升温度范围内（温度范围例如是 300℃）下提供完整性和延性
- 玻璃或可熔性氧化物组分，在较高温度范围内提供完整性和延性（该范围例如在 450℃和 850℃之间）
- 改性的耐火性氧化物或改性的耐火性氧化物的前体，在更高的温度范围内提供完整性和延性（该范围可在 850℃和 1000℃之间），和
- 在火灾中经历的所有温度条件（例如不超过 1000℃）下表现稳定和保持固态的耐火材料。

在任何特殊温度（此时其它组分处于熔化相中）下处于固相中的组分可用来提高组合物的粘度和因此改进在该温度下体系的完整性。

当聚合物属于在高于较低温度范围的温度下分解形成固体残余物的类型时，分解产物将形成耐火性材料，后者在所有温度下都稳定或者是对在所有温度下都稳定的其它耐火性材料的补充。

该体系可包括全部四种组分。在该体系中，随着主体聚合物分解，玻璃或可熔性氧化物颗粒熔化而开始了让延性玻璃取代聚合物相的过程。随着玻璃或可熔性氧化物的熔化，它粘结于或熔解于或结合于构

成了原始组合物的一部分的耐火性氧化物(即稳定的耐火材料和改性的耐火材料)和作为主体聚合物的分解产物存在的其它耐火性材料。这一作用提高了液相的粘度。

随着温度的提高，在更高温度范围内，在改性试剂例如碱金属氧化物和耐火性氧化物之间发生物理和/或化学相互作用或反应而形成了在大约 850℃下熔化的物质。该反应是与一些来自固相的还未改性的耐火性氧化物进行而且还与熔化相中的耐火性氧化物(即已经熔解到由玻璃或可熔性氧化物熔化所形成的液相中)进行。在聚合物发生分解的温度下形成的液相和熔化的改性耐火性氧化物都结合于稳定的耐火性材料(即已经被选择预计存在)，从而在火灾中可使制品预期保存下来的温度范围内不致于熔化。这些非熔化型耐火材料提高熔化耐火性氧化物的粘度并用来稳定其体积。

还可能由少量非熔化型耐火性被吸收到由熔化玻璃或氧化物形成的液相中及熔化的改性耐火性氧化物相中。这一作用可用来提供稳定的基质，甚至在非常高的温度下。

玻璃是非结晶性固体，所以具有非均匀的分子结合作用。这将导致非特定的宽熔化或软化点。粘度随温度的变化速率，虽然与组成也有关系，则比结晶性固体缓慢。通过使用不同类型的玻璃的混合物或受热形成玻璃质材料的可熔性氧化物的混合物，能够得到具有中间熔化特性的组合物。通过使用在较高温度下反玻璃化的玻璃，在通过反玻璃化后形成的晶体和剩下的液相之间的相互作用使得在某一温度下保持粘度，否则在该温度下液相将变得太具流动性而无法保持完整性。因此，温度范围(在该范围内组合物才有效)的上端可进一步延伸。

在电绝缘性能相当重要的应用中，含有氧化铅的玻璃特别有效。也可使用电子玻璃，它含有能够中和移动相的离子片段的物质。

对于在性质上稍具导电性的玻璃，提高了碱金属含量和熔化温度较低的材料是合适的。当需要导电性时能够使用硫属元素化物和金属玻璃。

对于较低温度熔化的玻璃，具有各种改性剂和稳定剂的磷酸盐、

硫酸盐和氧化硼玻璃是典型的。

硼酸盐玻璃或形成硼酸盐玻璃的可熔性氧化物是特别优选的。我们发现，通过使用含有氧化铅和硼酸盐的混合物，能够获得令人满意的组合物。混合物也可含有三氧化锑。

如以上所指明的，如果可熔性氧化物组分作为玻璃质材料的原料成分的混合物而不是作为玻璃料形式的玻璃存在于组合物中，则能够显著节约成本。

为了以较低熔化温度形成耐火性氧化物，耐火性氧化物与碱金属氧化物助熔剂的混合物被包括在组合物中。优选地，碱金属氧化物是钠或锂氧化物或钠、锂和可能存在的钾的氧化物混合物。通过使用碱金属氧化物的混合物，能够达到低于 850℃的熔化温度，甚至低至 400－500℃。助熔剂用来断裂耐火性氧化物的共价键结构。这在耐火性氧化物的键强度典型为 60－110Kcal/mol 时尤其重要并直接与发生熔化的温度有关。所以，在一定范围内，碱金属氧化物的量确定了改性耐火性氧化物的熔化温度。

取决于体系的具体应用，改性耐火性氧化物能够以一种或两种明显不同的形式存在。对于没有过多电性能要求的应用，该体系能够以未处理状态使用，即还未改性的耐火材料和改性剂一起混合但未反应。其优点是从制造过程中省略了一个步骤并通过释放出非燃性气体(例如氮气，水或二氧化碳)提供了附加的吸热阻燃效果。在其它环境中，如需要电绝缘性能或消除所挥发的气体的场合，改性耐火性氧化物可预先制备，即在被引入到组合物(用于形成制品)中之前体系的未改性氧化物和改性剂两组分进行熔化、熔结和研磨。以这种方式，在被引入到体系中进入主体聚合物中之前完成气体释放反应，或当使用组合物作为涂料组合物时，没有进一步调整。预先制备的改性氧化物也在某些应用中有一些优点，在组合物经历火灾的温度变化时所发生的物理和化学变化也简单化了，这使得热转变更加合理化从而得到了温度范围(在该范围内体系的各种组分起作用)的明晰两端。

如以上所述，本发明的组合物没有必要包括所有四种组分。它可

仅仅由聚合物和可熔性氧化物或玻璃，或聚合物、可熔性氧化物或玻璃和耐火材料组成。

根据本发明的另一个方面，熔化温度低于同样在火灾中经历的最高温度(即 1000℃)的结晶性材料的生产方法包括：将碱金属氧化物或碱金属氧化物和该氧化物的前体加入到耐火材料例如氧化铝、氧化硅、氧化镁和这些氧化物的复合物如硅铝酸盐中，然后将组合物熔化。

根据本发明的另一个方面，本发明提供了一种用于制造绝热耐火材料的组合物，它包括聚合物和不同氧化物的离散颗粒的混合物，后者经加热后就地熔化形成低温熔化型玻璃。

聚合物优选是硅氧烷聚合物，它在加热下分解形成硅的氧化物。

该混合物优选在 450－850℃范围内的温度下熔化。

混合物优选包括硼酸盐，例如硼酸锌。

混合物优选包括金属氧化物，优选氧化铅或氧化锑或铅和锑氧化物的混合物。

该组合物还包括耐火材料例如二氧化硅。

以上所述的组合物可用于制造各种制品，通过挤塑或其它加工方法。

根据本发明的又一个方面提供了一种制品，它需要在瞬间升高的温度下起作用，包括包含任何以上所述组合物的绝热材料层。

该制品可以是包括一种或多种导电体的电缆。绝热层可构成电绝缘材料或一层或多层电绝缘材料或可包括单独的层。该制品可以是电缆夹头或电缆的其它辅助件，或可以是电子组件。

借助于下面的实施例和附图(图 1)来进一步描述和说明本发明，附图显示了电缆截面的放大图，该电缆在其结构中包括本发明的材料。

根据本发明的材料组合物的实例是以下这些。组合物可由任何方式进行混合。

实施例 1.1

无机聚合物组合物由以下组分构成：

1.100 重量份的有机基聚硅氧烷胶，

2. 10－100 重量份的增强填料，

3. 1－20 重量份的有机过氧化物，

4. 10－120 重量份的氧化铅，

5. 10－90 重量份的三氧化锑，

6. 1－40 重量份的硼酸锌，

7. 20－75 重量份的其它填料和加工助剂如沉淀硅石和硅油。

实施例 1.2

另一种组合物由以下组分构成：

1. 100 重量份的有机基聚硅氧烷(0.2mol%不饱和脂族烃基)，

2. 35－65 重量份的硅石填料，比表面积为 100 ± 20m^2/g，

3. 2－7 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)，

4. 45－70 重量份的氧化铅 II，

5. 20－50 重量份的三氧化锑，

6. 5－13 重量份的硼酸锌，

7. 16－30 重量份的硅油(动力学粘度在 20－40Pas 范围内)，13－29 重量份的沉淀硅石填料和 5－13 重量份的增量油。

实施例 1.3

另一个实例具有以下组成：

1. 100 重量份的有机基聚硅氧烷(0.2mol%不饱和脂族烃基)，

2. 50 重量份的硅石填料，比表面积为 100 ± 20m^2/g，

3. 4 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)，

4. 55 重量份的氧化铅 II，

5. 35 重量份的三氧化锑，

6. 10 重量份的硼酸锌，

7. 23 重量份的硅油(动力学粘度在 20－40Pas 范围内)，20 重量份的沉淀硅石填料和 10 重量份的硅石粉。

在以上实施例中，组分 4，5 和 6 是可熔性氧化物或改性剂；各

组分的混合物在 400℃ - 1100℃之间温度下加热后形成玻璃或陶瓷材料。

在遇火时，材料暴露于升高的温度并随着温度的升高而发生结构变化。在约 350℃和 450℃之间，有机基聚硅氧烷胶(组分 1)，它是组合物的内聚力和结构完整性的关键，开始分解而形成氧化硅灰尘。通常，灰化将导致结构完整性的损失。然而，对于举例的组合物而言，可熔性氧化物或改性剂(组分 4，5 和 6)开始在高于 400℃的温度下熔化。这些化合物的熔化得到熔化玻璃或陶瓷或半陶瓷材料，使整个组合物在升高的温度下具有结构完整性，而有机基聚硅氧烷胶已经形成灰。另外，熔化的改性剂可溶解由有机基聚硅氧烷胶分解所产生的灰分(氧化硅)，使熔化混合物有提高的粘度和提高的强度。通过溶解在已熔化的硼酸盐玻璃材料中，硅的氧化物产生较高熔点的玻璃和因此提高粘度，部分原因是未溶解的二氧化硅形成浆状组合物的效果，还部分地在于熔点的提高。

在实施例中可熔性氧化物或改性剂(组分 4，5 和 6)由氧化铅，三氧化锑和硼酸锌的基料组成。这些材料是获得低温硼酸盐玻璃的廉价但高效的途径。可引入到组合物中的其它材料包括:

1. 氧化锂
2. 氧化硼
3. 氧化镁
4. 氧化钠
5. 氧化钾，硝酸钾或碳酸钾
6. 五氧化二钒
7. 氧化锆
8. 二氧化钛
9. 磷酸盐玻璃的前体(例如聚磷酸铵)
10. 硫酸盐玻璃的前体
11. 其它电子玻璃前体
12. 其它水玻璃前体

13. 氧化锶或碳酸锶
14. 氧化钙或碳酸钙
15. 氧化铁
16. 氧化钡
17. 氧化钇
18. 氧化钒
19. 铬、钼或钨的氧化物

组合物的熔化温度可通过改变整个组合物中改性剂(组分 4，5 和 6)的总量以及这三种单独的组分的相对比例来对其施加影响。通过提高整个组合物中改性剂的总量，降低了熔化温度。

实施例 2.1

又一个实例是:

1. 100 重量份的有机基聚硅氧烷胶，
2. 10－100 重量份增强填料，
3. 1－20 重量份的有机过氧化物
4. 50－200 重量份的氧化铅
5. 30－150 重量份的三氧化锑
6. 10－70 重量份的硼酸锌
7. 5－50 重量份的其它填料和加工助剂如沉淀硅石和硅油。

实施例 2.2

更特定的实例是:

1. 100 重量份的有机基聚硅氧烷(0.2mol%不饱和脂族烃基)，
2. 60－90 重量份的比表面积为 100±20m^2/g 的硅石填料，
3. 2－5重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)，
4. 140－170 重量份的氧化铅 II，
5. 90－110 重量份的三氧化锑，
6. 15－35 重量份的硼酸锌，

7. 30－40 重量份的硅油(动力学粘度在 20－40Pas 范围内)。

实施例 2.3

再一个特定实例是:

1. 100 重量份的有机基聚硅氧烷(0.2mol%不饱和脂族烃基),

2. 80 重量份的比表面积为 100±20m^2/g 的硅石填料,

3. 4 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分),

4. 158 重量份的氧化铅 II,

5. 101 重量份的三氧化锑,

6. 29 重量份的硼酸锌,

7. 35 重量份的硅油(动力学粘度在 20－40Pas 范围内)。

对于这些实施例，可熔性氧化物或改性剂组分 4，5 和 6 在 450℃和 1200℃之间的温度下熔化。

根据实施例 2.3 混合的组合物按以下方式暴露于火灾中预见的温度下。对组合物 2.3 取几个样品。每一种样品在 2 小时内在烘箱中暴露于恒定温度。样品在 400－1300℃之间的恒定温度下暴露。在暴露之后研究各样品的外观。在暴露于 450℃的温度之后，组合物开始显示出组分 4，5 和 6 的熔化效果。暴露于比该温度高的温度(例如 450－750℃)下的样品显示出更多的熔化证据；在较低温度(例如 450－750℃)下样品的外观是轻度熔化的物料的外观。暴露于较高温度(例如 800－1210℃)下的样品具有更具光泽的或陶瓷一样的外观。发生熔化和/或陶瓷化而与此同时组合物保持内聚力的温度范围是 450－1210℃的范围。在高于 1210℃的温度下，熔化进行到使组合物产生流动的较大程度；它不再显示出有效的内聚力。

通过说明本发明的组合物的许多可能应用中的一种，图 1 显示了通过使用本发明的组合物所形成的电缆的截面。铜导体 1 被硅氧烷绝缘体 2 包覆。硅氧烷绝缘体 2 是在导体 1 周围挤塑而成的普通硅橡胶。硅氧烷绝缘体被实施例 2.3 中描述的组合物形成的层 3 包围。通过挤塑方法在层 3 上形成了该层并以普通方式风干。整个电缆，在这种情



况下引入了两根铜导体和它们外围各层，本身进一步被外套管 4 包裹。在暴露于 950℃的火焰温度后，保持了电缆的电性能和结构。

在火中组合物 3 的层将会熔化并损失其绝缘性能。因此重要的是在起火中导体 1 具有保持绝缘性能的外围层。在该实施例中，硅氧烷绝缘层 2 在热解后形成二氧化硅绝缘灰分，它由组合物层 3 保持在原位并能够使电缆保持其在火中的电性能。

根据本发明的组合物也能够以有机聚合物体系为基础。

在加热下熔化形成硬质结构的基于有机聚合物的体系的实例是以下这些。应该指出的是，在这些实施例中，改性剂或在升高的温度下熔化得到有强内聚力结构的组分的混合物，是由组分 3 表示。对于这些实施例，改性剂组分 3 在 850 - 1100℃之间的温度范围内熔化。

实施例 3.1

1. 100 重量份的乙烯-丙烯三元共聚物，
2. 25 - 175 重量份的增强填料，
3. 150 - 300 重量份的改性剂，
4. 1 - 10 重量份的偶联剂，
5. 1 - 20 重量份的交联剂，
6. 1 - 10 重量份的自由基促进剂，
7. 1 - 10 重量份的热稳定剂，
8. 10 - 75 重量份的加工助剂和抗氧化剂。

实施例 3.2

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，
2. 100 - 140 重量份的硅石粉，
3. 60 - 80 重量份的三氧化锑，100 - 120 重量份的氧化铅 II，和 10 - 30 重量份的硼酸锌，
4. 3 - 5 重量份的有机硅烷，
5. 5 - 13 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)
6. 7 - 9 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 3－8 重量份的氧化锌，

8. 40－50 重量份的加工助剂，和 2－4 重量份的抗氧化剂。

实施例 3.3

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，

2. 120 重量份硅石粉，

3. 70 重量份的三氧化锑，110 重量份的氧化铅 II，和 20 重量份的硼酸锌，

4. 4 重量份的有机硅烷，

5. 10 重量份二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)，

6. 8 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 5 重量份的氧化锌，

8. 45 重量份的加工油，和 3 重量份抗氧化剂。

实施例 3.4

通过在体系中引入纤维状材料，可获得更具内聚力的熔化产物。下面详细列出含有纤维状材料的实例:

1. 100 重量份的乙烯-丙烯三元共聚物，

2. 25－175 重量份的增强填料，

3. 125－300 重量份的改性剂，

4. 1－10 重量份的偶联剂，

5. 1－20 重量份的交联剂，

6. 1－10 重量份的自由基促进剂，

7. 1－10 重量份的热稳定剂，

8. 10－75 重量份的加工助剂和抗氧化剂，

9. 10－70 重量份的天然或合成硅铝酸盐纤维。

实施例 3.5

含有纤维材料的基于有机聚合物的体系的更特定实例是:

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，

2. 80－150 重量份的硅石粉，

3. 60－80 重量份的三氧化锑，80－125 重量份的氧化铅 II，和 10－30 重量份的硼酸锌，

4. 3－5 重量份的有机硅烷，

5. 5－13 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)

6. 7－9 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 3－8 重量份的氧化锌，

8. 35－55 重量份的加工油，和 2－4 重量份的抗氧化剂，

9. 40－60 重量份的天然或合成氧化铝或从二代岩石产生的硅铝酸盐纤维。

实施例 3.6

再一个更特定的实例是:

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，

2. 120 重量份的硅石粉，

3. 70 重量份的三氧化锑，110 重量份的氧化铅 II，和 20 重量份的硼酸锌，

4. 4 重量份的有机硅烷，

5. 10 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)

6. 8 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 5 重量份的氧化锌，

8. 45 重量份的加工油，和 3 重量份的抗氧化剂，

9. 50 重量份的天然或合成氧化铝或从二代岩石产生的硅铝酸盐纤维。

实施例 4

下面是通过加热熔化形成硬质结构的基于有机聚合物的体系的实例:

1. 100 重量份的乙烯-丙烯三元共聚物，

2. 10－250 重量份的增强填料，

3. 100－250 重量份的改性剂，

4. 1－10 重量份的偶联剂，

5. 1－20 重量份的交联剂，

6. 1－10 重量份的自由基促进剂，

7. 1－10 重量份的热稳定剂，

8. 10－75 重量份的加工助剂和抗氧化剂。

更特定的实例是：

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，

2. 70－90 重量份的白云母，

3. 60－80 重量份的三氧化锑，60－80 重量份的氧化铅 II，10－30 重量份的硼酸盐和 20－40 重量份的碳酸锂，

4. 3－5 重量份的有机硅烷，

5. 5－13 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)

6. 7－9 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 3－8 重量份的氧化锌，

8. 35－45 重量份的加工油，和 2－4 重量份的抗氧化剂。

又一个更特定的实例是：

1. 100 重量份的乙烯-丙烯-二烯共聚物，

2. 80 重量份的白云母，

3. 70 重量份的三氧化锑，70 重量份的氧化铅 II，20 重量份的硼酸盐和 30 重量份的碳酸锂，

4. 4 重量份的有机硅烷，

5. 10 重量份的二枯基过氧化物(在白垩或 EPDM 载体体系上有 40%活性成分)

6. 8 重量份的三烯丙基氰脲酸酯，

7. 5 重量份的氧化锌，

8. 40 重量份的加工油，和 3 重量份的抗氧化剂。

以上的组合物特别可用作电缆的涂料，但应该理解的是，它们能



够用于制造任何制品，组件或熔结料，在火灾中后续性能是理想的。

说 明 书 附 图

