



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 122 252** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **H 01 B 3/46, 7/34**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 95122572/09, 16.05.1994
(30) Приоритет: 17.05.1993 GB 9310146.7
(46) Дата публикации: 20.11.1998
(56) Ссылки: EP 0380244 A1, 01.08.90. EP 0307670 A1, 22.03.89. EP 0323142 A2, 05.07.89. US 4941729 A, 17.07.90. SU 1775735 A1, 22.01.91.
(86) Заявка PCT: GB 94/01042 (16.05.94)

(71) Заявитель:
Рейкем Лимитед (GB)
(72) Изобретатель: Дерстон Дейвид Джон (GB)
(73) Патентообладатель:
Рейкем Лимитед (GB)

(54) **ПОЛИМЕРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОВОД ИЛИ КАБЕЛЬ**

(57) Реферат:
Полимерное соединение для изоляции электрических проводов содержит первый полимер (полиэфир), имеющий собственный ограниченный кислородный индекс не выше 21%, и до 40% по массе сополимера полиимид-силоксана (ПИС). Предпочтительные полиэфир - это полибутилен-терефталат или блочные

сополимеры - сложный полиэфир/сложный эфир. Предпочтительные конструкции проводов имеют слой изоляции сердцевины из полиэтилена или полиэфира, над которым находится оболочка из смеси полиэфир/сополимер ПИС. Техническим результатом изобретения является повышение огнестойкости кабеля. 10 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 122 252** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **H 01 B 3/46, 7/34**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95122572/09, 16.05.1994
(30) Priority: 17.05.1993 GB 9310146.7
(46) Date of publication: 20.11.1998
(86) PCT application:
GB 94/01042 (16.05.94)

(71) Applicant:
Rejkem Limited (GB)
(72) Inventor: Derston Dejvid Dzhon (GB)
(73) Proprietor:
Rejkem Limited (GB)

(54) **POLYMERIC COMPOUND AND ELECTRIC WIRE OR CABLE**

(57) Abstract:

FIELD: insulating materials. SUBSTANCE:
polymeric compound for insulating electric
wires has first polymer (polyester)
possessing its own oxygen index not over 21
wt.% and up to 40 wt.% t of
polyamide-siloxane copolymer. Preferable

polyesters are polybutylene- terephthalate
or ester/polyester block copolymers.
Preferable wire design is that with
polyethylene or polyester covered core and
polyester/polyamide-siloxane sheath overall.
EFFECT: improved fire resistance of cable.
11 cl, 4 dwg

Изобретение относится к изолирующим полимерным соединениям, содержащим полиимидные силоксаны, в особенности полиэфиримидные силоксаны, и к электрическим проводам или кабелям, снабженным слоем изолирующего или обшивочного материала, образованного из этих соединений.

Полимерные соединения, содержащие полиэфиримидные силоксаны, известны из ряда областей применения. Например в EP-A-0407061 описан провод, имеющий внутреннее покрытие из свободного от галогенов пластмассового материала и свободное от галогенов твердое гибкое внешнее покрытие из сополимера силоксана и полиэфиримида или их смеси. Преимуществом внешнего покрытия является малая воспламеняемость, которая, как известно, связана с полиэфиримидами, хотя предпочтительно добавить еще один внешний слой поли-эфир-эфиркетона для еще большего уменьшения воспламеняемости и также для повышения стойкости к прорезам и истиранию и стойкости к воздействию жидкостей или газообразных химических веществ. В EP-A-0407061 также описано смешивание неутонченных количество эфира полифенилена или нейлона с полиэфиримид-силоксаном.

В другом источнике, EP-0307670, уменьшенная воспламеняемость достигается путем смешивания смесей огнестойкого сополимера полиэфиримид-силоксан-полиэфиримида с полимерами фтористого углерода. Описанные соединения особенно пригодны для самолетных панелей и внутреннего оформления. Хотя эти материалы имеют особенно хорошие свойства огнестойкости, у них есть тот недостаток, что они включают в себя галогены, которые нежелательны и фактически часто запрещены законодательством для некоторых областей применения, из-за токсичной природы галогенов во время пожара.

В EP-A-0323142 описана смесь, состоящая из трех составных частей полимера для использования в качестве изоляции провода, которая содержит смесь полиарилен-эфир-кетона с полиэфиримидом и сополимером двуокиси кремния-полиимида. Каждый из этих полимерных компонентов также имеет высокую огнестойкость и смесь из трех компонентов также имеет высокую огнестойкость. Однако, к сожалению, все компоненты дорогостоящие и смесь из трех компонентов имеет высокую себестоимость.

Огнестойкость полимерных соединений можно удобно оценить, анализируя ОКИ (ограничивающий кислород индекс) полимеров. Это испытание уточнено в стандарте Американского общества по испытанию материалов ASTM D2863-1987. Он определяет самое низкое процентное содержание кислорода, необходимое для поддержания горения испытываемого полимера. Поэтому более высокое значение ОКИ указывает на материал с более высокой огнестойкостью. Конкретно, полимерные соединения с ОКИ, как минимум, 21% не будут гореть в воздухе и предпочтительны для определенных областей применения. Когда в этом описании упоминаются значения ОКИ, они определяются согласно ASTM

D2863-1987.

Мы обнаружили, что свойства огнестойкости полимерного соединения или смеси полимерных соединений, которые при использовании их одних показывали бы ОКИ менее 21%, можно значительно улучшить путем смешивания этого полимерного соединения или смеси с малой долей (самое большое 40 мас. %) сополимера полиимид-силоксана, предпочтительно сополимера полиэфиримид-силоксана.

Соответственно, первый аспект настоящего изобретения обеспечивает полимерное соединение с ОКИ, как минимум, 27%, предпочтительно, как минимум, 28%, более предпочтительно, как минимум, 29%, содержащее смесь:

а) первый компонент, т.е. полимер или смесь полимеров, т.е. полимер или смесь

1) в отсутствие любого другого компонента покажет ОКИ самое большое 21%, и

2) принципиально свободную от галогенов;

и б) самое большое 40% по массе (на основе общей массы соединения) второго компонента, т.е. полимера полиимид-силоксана, предпочтительно полимера полиэфиримид-силоксана.

Компоненты этого соединения количественно определяются как процентное содержание по массе от общей массы соединения. Предпочтительно, соединение содержит максимум 35%, более предпочтительно максимум 30%, второго компонента и может содержать их максимум 25 или 20%.

Когда мы говорим, что полимер или смесь в принципе свободны от галогенов, мы имеем в виду, что массовое процентное содержание галогена в этом полимере или в смеси менее 0,1%, предпочтительно менее 0,01%, и особенно предпочтительно менее 0,001%.

Предпочтительно, чтобы первый компонент был также свободен от фосфора и/или предпочтительно был также свободен от серы. Это особенно полезно для свойств изоляции проводов и кабелей. Особенно предпочтительный материал для первого компонента - это полиэфир или смесь полиэфиров. В качестве примеров можно упомянуть полиэфир-сложные эфиры (например, Hytrel-5556, поставляемый фирмой Du Pont), поли-сложные эфиры-сложные эфиры (например, Elastotec E-7011, поставляемый фирмой Elastogran), полибутилентерефталат (например, Valox-325, поставляемый фирмой General Electric) и смеси полибутилентерефталата и поли-сложных эфиры-сложных эфиров.

Использование полиэфиров в качестве первого компонента особенно предпочтительно, поскольку, в числе прочего, полиэферы успешно обеспечивают значительно повышенную стойкость к жидкостям, например, к жидким углеводородам, особенно к хлорированным жидким углеводородам, по сравнению с использованием только полиимид-силоксанов (например, полиэфиримид-силоксанов), и также значительно дешевле, чем полиимид-силоксаны (например, полиэфиримид-силоксаны). Полиэферы в отсутствие других компонентов обычно показывают ОКИ около 20%, и удивительно, что повышенную химическую стойкость можно

получить в смесях, где полиэфир - это основной компонент, одновременно получая высокую огнестойкость.

В качестве примера, использование полиэфира как основного компонента соединения согласно этому изобретению придает хорошую стойкость к жидкостям в отношении хлорированных жидких углеводородов, например, 1,1,1, трихлорэтана.

Для специалиста не будет очевидным, что первый компонент соединения с низкой возгораемостью будет эффективно смешиваться с компонентом полиимид-силоксаном, а также, что добавление максимум 40% полиимид-силоксана повысит ОКИ всего соединения до минимум 27, 28 или 29%. Например, используемые полимерные компоненты могут быть несовместимы друг с другом, и для специалиста нет указания, что, например, полиэфир будет смешиваться с полиимид-силоксаном при концентрациях полиимид-силоксана, требуемых для придания желаемой огнестойкости всему соединению. Достижимое смешивание особенно удивительно ввиду разных температур обработки в принципе чистых полиимид-силоксанов (например, полиэфиримид-силоксанов, обычно обрабатываемых при приблизительно 300°C) и полиэфиров (обычно обрабатываемых при приблизительно 250°C).

Мы, к удивлению, обнаружили, что ОКИ смешанного соединения полиэфиримид-силоксана и полиэфира значительно равномерно повышается при увеличении концентрации полиэфиримид-силоксана в смеси с полиэфиром от 0% до 100% полиэфиримид-силоксана (особенно в диапазоне 0-40%), т.е. график ОКИ относительно концентрации полиэфиримид-это в принципе прямая линия, поднимающаяся от приблизительно 20% (для 100% полиэфира/ 0% полиэфиримид-силоксана) до 46% (для 100% полиэфиримид-силоксана/ 0% полиэфира). Удивительно, что такое высокое повышение ОКИ полиэфира происходит при добавлении полиэфиримид-силоксана, поскольку этого обычно не случается в случае смесей полимеров с изначально разными значениями ОКИ, в которых материал с более низким ОКИ является основным компонентом.

В дополнение к огнестойкости, часто желательно, чтобы полимерные соединения показывали хорошие (т.е. низкие) характеристики дымовыделения. Известно, что гидроокись магния может действовать как дымоподавитель при ее включении в полимерные соединения. Однако гидроокись магния нелегко включить в несмешанные полиимид-силоксаны (особенно в несмешанные полиэфиримид-силоксаны) или в смеси, в которых полиимид-силоксан (особенно полиэфиримид-силоксан) - это значительный компонент, поскольку температура обработки полиимид-силоксанов, в особенности, слишком высока. Например, температура обработки полиэфиримид-силоксана составляет около 300 °C, а при этой температуре гидроокись магния нестабильна. Согласно этому изобретению, первый

компонент предпочтительно имеет температуру обработки максимум 270°C, более предпочтительно максимум 260°C, особенно максимум 250°C, и соединение предпочтительно содержит гидроокись магния. Предпочтительно процентное содержание по весу (на основе общего веса соединения) гидроокиси магния находится в диапазоне от 10 до 50%, более предпочтительно 15-40%, особенно 20-30% или около 20%. Аналогичным образом согласно изобретению температура обработки всего соединения - это предпочтительно максимум 270°C, предпочтительно максимум 260°C, особенно максимум 250°C. Даже хотя полиимид-силоксан является одним из компонентов соединения и при его использовании в одиночку он потребует обработки при более высоких температурах (например, 300°C для полиэфиримид-силоксана), то, что он используется только как незначительный компонент (менее 40 мас. % от всего соединения), означает, что все соединение можно обрабатывать при более низких температурах. При добавлении гидроокиси магния получается соединение с хорошими характеристиками огнестойкости и дымоиспускания.

Особенно предпочтительным сополимером полиимид-силоксана, используемым согласно этому изобретению, является полиэфиримид-силоксан Siletem 1500 (поставляется фирмой General Electric Plastics).

Полимерное соединение согласно изобретению предпочтительно является электрическим изолятором.

Соединение по этому изобретению особенно пригодно как изолирующий слой на электрическом проводе или кабеле, а второй аспект изобретения позволяет получить электрический провод или кабель, снабженный изолирующим слоем полимерного соединения согласно первому аспекту изобретения. Слой полимерного соединения может иметь вид одного слоя первичной изоляции, внутреннего или внешнего слоя для провода с конструкцией двойной стенки или любого слоя в конструкции со многими стенками. Изолирующий слой может также, или вместо этого, создавать изолирующую оболочку кабеля из одного провода или жгута проводов. Как пример, изолирующее покрытие можно создать на проводе выдавливанием.

Это изобретение также обеспечивает получение поддерживающих свою массу изделий, например, полых изделий, таких как трубчатые или разветвленные формованные детали, изготовленные из соединения согласно первому аспекту этого изобретения.

Предпочтительным является то, что соединение согласно изобретению образовало перекрестные связи или может их образовать. Образование перекрестных связей можно получить известным способом путем использования пучка электронов высокой энергии или вулканизацией в перекиси. Если соединение находится на проводе или кабеле, образование перекрестных связей предпочтительно

производить после наложения соединения на провод или кабель.

Было обнаружено, что предпочтительны соединения, в которых первый компонент - это полиэфир или смесь полиэфиров, особенно тех, которые являются полиэфир/сложными эфирами или включают их и особенно хорошо пригодны для выполнения многих технических требований, предъявляемых к покрытиям для проводов, и их неожиданно удобно и экономично обрабатывать.

Пример 1.

Медный проводник, покрытый полимерным соединением согласно этому изобретению, изготовлялся из следующих компонентов:

компонент - весовой %

Valox 325, в виде шариков - 46

Siltem 1500, в виде шариков - 30

Гидроокись магния - 20

Staboxol P - 2

Двуокись титана - 2

Valox 325 - это полибутилен-терефталат, поставляемый фирмой General Electric,

Siltem 1500 - это полибутилен-силоксан, поставляемый фирмой General Electric Plastics,

Staboxol P - это поликарбодимид, добавляемый как стабилизатор гидролиза, а двуокись титана добавляется в качестве пигмента. Указанные соединения высушивались в течение минимум 4 часов при 120°C и затем шарики Valox и Siltem смешивались вместе, и порошкообразная гидроокись магния, Staboxol P и двуокись титана аналогично смешивались вместе. Затем две сухие смеси подавались по-отдельности в зону начальной подачи двойной шнековой шприцмашины (экструдера) с минимальной температурой, установленной на 250°C. Материалы полностью перемешивались в шприцмашине, а гомогенное выдавленное вещество (экструдат) охлаждался и формировался в шарики для дальнейшей обработки.

Шарики, полученные в результате этого процесса, высушивались при 120°C в течение 4 часов и вводились в одиночный шнековый экструдер с максимальной установленной температурой 250°C. Экструдат затем вытягивался вниз на покрытый оловом медный проводник 18 AWG для получения изолированного провода с толщиной изоляции, равной 0,25 мм, со скоростью движения линии 20 м/мин.

Пример 2.

Полимерное соединение получалось способом, аналогичным описанному в примере 1, с использованием следующим компонентов:

компонент - весовой %

Elastotec E5511 - 36,63

Siltem 1300 - 29,70

Гидроокись магния - 29,70

Irganox 1010 (противоокислитель) - 0,99

Staboxol P - 1,98

Двуокись титана (факультативно) - 1,00

Материал Elastotec - это полиэфирный блочный сополимер, имеющий твердые блоки полибутилен-терефталата и мягкие блоки поликарбоната и поставляемый фирмой Elastogran GmbH, филиалом BASF.

Пример 3.

Покрытие провода с двойной стенкой.

А. Соединения примеров 1 и 2, соответственно, выдавливались и вытягивались известным способом, на провод, уже несущий покрытие толщиной 0,15 мм из полиэтилена высокой плотности, имеющего обычные количества обычных добавок для покрытия проводов, таких как противоокислитель, дезактиватор металла, пигмент и т.д. Это дало провод, имеющий первичную изоляцию сердцевин HDPE и первичный слой оболочки, также толщиной 0,15 мм, из соответствующих соединений примеров 1 и 2. Такие провода наиболее пригодны для использования, не требующего приклеивания оболочки к сердцевине.

Б. Часть А повторялась, при этом покрытие сердцевин HDPE заменялось аналогичным покрытием на основе полибутилен-терефталата. Это давало провода, оболочка которых приклеивалась к сердцевине.

Пример 4.

Полимерное соединение согласно изобретению получалось способом, аналогичным способу, описанному в примере 1, с использованием "Armitel" (товарный знак) UM550, термопластичного полиэфир-сложного эфир-уретана, поставляемого фирмой Akzo Plastics. Смесь, содержащая 33 части Armitel UM550, 20 частей Siltem 1300, 45 частей гидроокиси магния и 2 части Staboxol-P, давала ОКИ в 31% и сохраняла относительное удлинение 63% после ускоренного старения при 150°C в течение 0,605 мегасекунд (168 часов = 1 неделя) в виде одного покрытия толщиной 0,23 мм на проводе 16 AWG. (AWG - американский сортамент проволоки и проводов). Материал PBT/поликапролактон поли-сложный эфир-сложный эфир примера 2 предпочтителен, поскольку, как обнаружено, он выдерживает более высокие нагрузки (например выше 30 мас. %) огнестойкой гидроокиси магния и стоек к хрупкости после старения в течение 0,1908 мегасекунд (53 часа) в печи при 180°C. Это было удивительно, т.к. смеси поликапролактона с PBT не проявляли такой стойкости к развиту хрупкости. Было обнаружено, что блочные сополимеры полиэфира-сложного эфира, такие как "Hytrel" (товарный знак), также подвержены хрупкости и их предпочтительно исключать из используемого здесь понятия полиэфир. Предпочтительно полимерное соединение сохраняет относительное удлинение более 100% после старения.

Неожиданно было обнаружено, что совместное выдавливание слоев сердцевин и оболочки (вместо последовательного выдавливания) на провод повышает стойкость к прорезанию изоляции даже при испытании жесткими методами. Особенно это относится к предпочтительному слою HDPE сердцевин с оболочкой из примера 2.

Очевидно, смеси настоящего изобретения дают возможность получать синергетическое улучшение свойств, как показывает, например, тот факт, что смесь 54% PBT и 36% Siltem с 10% маточной смеси стабилизатора (20% "Staboxol" в полимере "Hytrel") сохраняет относительное удлинение 104% после старения при 150 °C в течение 0,605 мегасекунд (168 часов = 1 неделя), тогда как каждый из только PBT или Siltem (с тем же содержанием стабилизатора) сохраняет

менее 50% относительного удлинения после такого же старения. Упомянутый выше Elastotec E5511 примера 2 также сильно теряет способность удлиняться после старения, если не включить "Sitem".

Формула изобретения:

1. Электрический провод или кабель, имеющий изолирующий слой, отличающийся тем, что изолирующий слой выполнен в виде полимерного соединения, имеющего ограничивающий кислород индекс минимум 27%, предпочтительно минимум 28%, более предпочтительно минимум 29%, и содержащего смесь первого компонента, являющегося полимером или смесью полимеров, показывающих в отсутствии любого другого компонента ограничивающий кислород индекс максимум 21%, содержащих, как минимум, один сложный полиэфир и в принципе свободных от галогенов, а также второго компонента, имеющего максимум 40% от общей массы соединения и являющегося полимером полиимид-силоксана, предпочтительно полимером полиэфиримид-силоксана.

2. Провод или кабель по п.1, отличающийся тем, что указанное полимерное соединение содержит второго компонента максимум 35% по массе, предпочтительно максимум 25% по массе.

3. Провод или кабель по п.1 или 2, отличающийся тем, что первый компонент представляет собой блоксополимер сложный полиэфир/сложный эфир или включает такой блоксополимер.

4. Провод или кабель по п.1, 2 или 3, отличающийся тем, что указанное полимерное соединение содержит гидроксиль-

магния, предпочтительно в диапазоне от 10 до 50 мас. %.

5. Провод или кабель по п.4, отличающийся тем, что указанное полимерное соединение обработано при температуре менее 270°C, предпочтительно менее 250°C.

6. Провод или кабель по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что указанное полимерное соединение способно образовывать перекрестные связи.

7. Провод или кабель по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что он имеет первичный слой изоляции сердцевины, выполненный из первого полимерного соединения, над которым расположен слой оболочки, выполненный из указанного полимерного соединения.

8. Провод или кабель по п.7, отличающийся тем, что первичный слой изоляции сердцевины содержит полиолефин, предпочтительно полиэтилен высокой плотности.

9. Провод или кабель по п.7, отличающийся тем, что первичный слой изоляции сердцевины содержит сложный полиэфир, предпочтительно полибутилен-терефталат.

10. Провод или кабель по любому из пп.7 - 9, отличающийся тем, что на него совместно выдавлены слой изоляции сердцевины и слой оболочки.

11. Провод или кабель по любому из пп.1 - 10, отличающийся тем, что полимерное соединение или каждое полимерное соединение образовало перекрестные связи после нанесения соединения на провод или кабель.