РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 686 903**(13) **C2**

(51) МПК
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08L 9/00 (2013.01); C08L 23/16 (2013.01); C08L 31/04 (2013.01); C08K 3/22 (2013.01); C08J 3/24 (2013.01)

(21) (22) Заявка: **2017135120, 24.03.2016**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2016

Дата регистрации:
06.05.2019

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
25.03.2015 AT A50240/2015

(43) Дата публикации заявки: **08.04.2019** Бюл. № **10**

(45) Опубликовано: **06.05.2019** Бюл. № **13**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **05.10.2017**

(86) Заявка PCT:
AT 2016/050078 (24.03.2016)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2016/149729 (29.09.2016)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент"

(72) Автор(ы):
МЕСТАН Герхард (AT)

(73) Патентообладатель(и):
БАТЕГУ ГУММИТЕХНОЛОГИ ГМБХ (AT)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2014/019008 A1, 06.02.2014. US 4373048 A, 08.02.1983. US 4560719 A, 24.12.1985. US 4671896 A, 09.01.1987. WO 2005/037918 A, 28.04.2005. EP 0331358 A2, 06.09.1989. US 20060270759 A1, 30.11.2006. EA 16091 B1, 28.02.2012. RU 2262526 C2, 20.10.2005.**

(54) ОГНЕСТОЙКАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к огнестойкой полимерной композиции. Вулканизованная полимерная композиция содержит безгалогеновый олефиновый эластомер, который содержит насыщенную основную цепь и присутствует в количестве более чем 70 ч./сто ч. каучука по отношению к полимерным компонентам. При этом количество пластификатора на основе минерального масла в композиции, если он присутствует, не превышает 50 ч./сто ч. каучука. Композиция содержит один или комбинацию из различных безгалогеновых водовысвобождающих гидратов металлов в качестве антипиренов, при этом общее количество антипиренов составляет от 60 до 100 ч./сто ч. каучука. Изобретение позволяет обеспечивать огнестойкие свойства композиции при улучшении механических и динамических показателей. 6 н. и 23 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2686903 C2

RU 2686903 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 686 903**(13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C08L 9/00 (2013.01); C08L 23/16 (2013.01); C08L 31/04 (2013.01); C08K 3/22 (2013.01); C08J 3/24 (2013.01)

(21) (22) Application: **2017135120, 24.03.2016**

(24) Effective date for property rights:
24.03.2016

Registration date:
06.05.2019

Priority:
(30) Convention priority:
25.03.2015 AT A50240/2015

(43) Application published: **08.04.2019** Bull. № **10**

(45) Date of publication: **06.05.2019** Bull. № **13**

(85) Commencement of national phase: **05.10.2017**

(86) PCT application:
AT 2016/050078 (24.03.2016)

(87) PCT publication:
WO 2016/149729 (29.09.2016)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):
MESTAN, Gerhard (AT)

(73) Proprietor(s):
BATEGU GUMMITECHNOLOGIE GMBH (AT)

(54) FIRE-RESISTANT POLYMER COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a fire-resistant polymer composition. Vulcanised polymer composition contains a halogen-free olefin elastomer which contains a saturated basic chain and is present in an amount of more than 70 phr of the rubber relative to the polymer components. Amount of plasticizer based on mineral oil in the composition, if present, does not exceed 50 phr of a rubber. Composition contains one or a combination of different halogen-free water-releasing metal hydrates as fire retardants, wherein total amount of fire retardants ranges from 60 to 100 parts per hundred parts of rubber.

EFFECT: invention enables to provide fire-resistant properties of the composition with improved mechanical and dynamic properties.

29 cl, 4 ex

RU 2686903 C2

RU 2686903 C2

Изобретение относится к огнестойкой полимерной композиции, в соответствии с преамбулой пункта 1 формулы изобретения.

Для некоторых областей применения, в частности, на основании стандартов или законодательных требований, необходимы эластичные элементы, изготовленные, например, из каучука, самого по себе не обладающего какими-либо пламезамедляющими или огнезадерживающими свойствами. Прежде в качестве полимерных основ для динамических областей применения использовали натуральный каучук или хлоропреновый каучук (CR). Они обладают превосходными механическими свойствами и характеристики износостойкости, но не пламезамедляющими или огнезадерживающими свойствами, которые удовлетворяют требованиям документа EN 45545-2. Это относится, в частности, к проблемам, касающимся плотности (NR, CR) и токсичности (CR) дыма.

Специального внимания при подборе полимеров требует достижение низкой воспламеняемости, в частности, в соответствии со стандартом EN 45545-2, при наличии сопутствующих высоких требований в отношении распространения пламени, оптической плотности дыма, токсичности дыма и скорости тепловыделения. Высокие требования в отношении плотности и токсичности дыма по существу заранее исключают, например, использование галогенсодержащих полимеров, например, хлоропренового каучука (CR), или относящих к группе R эластомеров, содержащих ненасыщенные основные цепи, например, нитрильного каучука, например, полимера HNBR. В целях удовлетворения требований в отношении плотности и токсичности газообразного дыма предпочтительно используют относящиеся к группе M олефиновые полимеры, характеризующиеся низкой стойкостью к образованию и росту трещин в условиях воздействия статического и динамического напряжения и неудовлетворительной стойкостью к смазочным маслам и консистентным смазкам, такие как винилацетатсодержащие термопластические полимеры.

Также известно использование эластомеров, содержащих большие количества антипиренов и/или пламезамедлителей, однако, при этом включение таких веществ оказывает сильное воздействие на свойства материала, где элемент, изготовленный из такого каучука, больше уже не соответствует статическим и динамическим свойствам, требуемым для области применения.

С другой стороны, в динамической области применения, например, в качестве пружинного элемента или демпфирующего элемента и тому подобного, обычно элементы, подвергаемые воздействию гидродинамической нагрузки, например, на транспортных средствах, не могут удовлетворительно соответствовать требуемым положениям по огнезащите при использовании известных эластичных элементов на основе полимеров NR и CR.

В настоящее время, например, для эластомерных изделий в области рельсовых транспортных средств возникает проблема, заключающаяся в неудовлетворении равным образом как документа EN 45545-2 HL3 (например, R9, R22/23), так и требований документов DIN 5514 (профиль) и/или BN 918043 (эластомеры технического назначения) при использовании одного материала.

В целях разрешения данной проблемы предпринимались попытки обеспечить комбинацию материалов в целях сохранения защищенной эластомерной сердцевины, свободной от антипиренов. Такие композитные элементы описываются, например, в публикациях DE 38 31 894 A1 или WO 2010/069842.

В предшествующем уровне техники известны дополнительные полимеры, содержащие огнестойкие смеси из этиленвинилацетата с каучуком на основе сополимера этилена, пропилена и диенового мономера. В большинстве случаев сшивания добиваются в

результате пероксидного сшивания или в результате облучения. Такие смеси главным образом используют для нанесения покрытия на кабели или электрические провода. Таким образом, например, в публикации EP 2 343 334 A2 описываются огнестойкие композиции из полимеров EVA, EPDM и LLDPE, которые содержат пероксидную сшивающую систему, образованную при использовании дикумилпероксида. Данные материалы в основном имеют в своей основе EVA при небольших добавлениях полимеров EPDM/EPM или PE.

Также известны и многочисленные полимерные смеси, содержащие динамически сшитые термопластические эластомеры (TPV и/или TPE-V). Они представляют собой двухфазные системы, в которых в непрерывную матрицу пластмассы включаются тонко диспергированные частицы сшитого каучука. При комнатной температуре термопластические эластомеры ведут себя сопоставимо с обычными эластомерами, но, однако, являются пластически деформируемыми при подводе тепла и демонстрируют термопластическое поведение при повышенных температурах. Это нежелательно для использования в качестве демпфирующих компонентов, например, для рельсовых транспортных средств, где от компонентов требуется сохранение ими эластичных свойств при повышенных температурах. В соответствии с этим, термопластические эластомеры являются неподходящими для использования в данных целях.

Кроме того, в публикации WO 2014/019008 описываются сшитые при использовании серы смеси из полимеров EPDM и EVA, которые могут быть наполнены очень большими количествами антипиренов и, соответственно, характеризуются хорошей огнестойкостью, но которые, тем не менее, сохраняют свои выгодные механические свойства вследствие действия специальной серусодержащей сшивающей системы.

Также зачастую стремятся использовать пластификаторы в целях исправления механических свойств, ухудшенных увеличенной долей антипиренов, в частности, при выражении через твердость и жесткость. Такие эластомерные смеси, например, смеси на основе полимеров EPDM или EPM, обычно содержат высокие доли пластификаторов на основе минеральных масел в целях, в частности, улучшения технологических свойств (текучести) и регулирования механических характеристик, таких как твердость и модуль упругости. Обычные использующиеся количества находятся в диапазоне от 50 до 200 ч./сто ч. каучука (частей на сто частей каучука) по отношению к полимеру.

Минеральные масла представляют собой нефтепродукты и сложные композиции из углеводородных смесей и содержат парафиновые, нафтеновые и ароматические компоненты. Для неполярных или слабо полярных олефиновых эластомеров используют минеральные масла по причинам полярности и, таким образом, совместимости, которые должны характеризоваться долей ароматически связанных атомов углерода ($C_{aromatic}$), составляющей не более, чем 50 % (масс.) по отношению к 100 % (масс.) минерального масла. По причинам полярности для данных компонентов могут быть использованы только минеральные масла, содержащие преимущественно парафиновые или нафтеновые компоненты.

Одна типичная рецептура такой известной полимерной композиции содержит следующий состав:

•	полимер EPDM: 100 ч./сто ч. каучука
•	технический углерод: 20 ч./сто ч. каучука
•	гидроксид алюминия (ATH): 180 ч./сто ч. каучука
•	борат цинка: 50 ч./сто ч. каучука
•	пластификатор: 45 ч./сто ч. каучука
•	сшивающие химические реагенты: 12 ч./сто ч. каучука

•	технологические вспомогательные добавки: 5 ч./сто ч. каучука

Уровень содержания водовысвобождающих антипиренов в данном случае составляет 230 ч./сто ч. каучука. Такие смеси могут удовлетворять требования по огнезащите из документа EN 45545-2 (R22/23, R9), но, однако, являются невыгодными вследствие неудовлетворительных механических свойств, представляющих собой результат высокого уровня содержания антипиренов:

•	твердость: 64 по Шору A
•	плотность: 1,47 г/см^3
•	эластичность: 31 %
•	предел прочности при растяжении: 4,2 МПа
•	относительное удлинение при разрыве: 560 %
•	объем изнашивания: > 600 см^3

Поэтому проблема, к которой обращается изобретение, заключается в том, чтобы преодолеть данные недостатки и предложить огнестойкий полимерный материал, который обладает исключительными свойствами огнезащиты, в частности, согласующимися со стандартом EN 45545-2 HL3, в комбинации с улучшенными значениями механических или динамических характеристик.

Проблему решают путем использования композиции, относящейся к вышеупомянутому типу, в результате наличия отличительных признаков пункта 1 формулы изобретения.

В соответствии с изобретением, по меньшей мере, один безгалогеновый водовысвобождающий антипирен или комбинация из различных безгалогеновых водовысвобождающих антипиренов содержатся в количестве от 30 до 120 ч./сто ч. каучука, а доля пластификаторов на основе минеральных масел в композиции является меньшей или равной 50 ч./сто ч. каучука.

В соответствии с представленным выше описанием изобретения обычным делом является задание по возможности наибольшего уровня содержания антипирена в таких эластомерах в целях удовлетворения стандартов по огнезащите. Однако, поскольку это зачастую будет ухудшать механические свойства ниже допустимых значений, были предприняты попытки противодействовать этому посредством использования увеличенных количеств пластификаторов на основе минеральных масел и улучшить, таким образом, механические свойства.

Однако неожиданно было замечено, что данный подход, то есть неизбирательное использование пластификаторов на основе минеральных масел, является контрпродуктивным и может в результате привести к значительным недостаткам в отношении горючести.

В соответствии с этим, неожиданным оказалось то, что в случае композиции, соответствующей изобретению, несмотря на противоречащее здравому смыслу и значительное уменьшение доли водовысвобождающих антипиренов до ниже 130 ч./сто ч. каучука, вопреки ожиданиям какого-либо ухудшения свойств огнезащиты не возникало, а вместо этого стало возможным удовлетворение как стандарта по огнезащите EN 45545-2, так и по требуемым механическим свойствам DIN 5514 (профиль, то есть, предел прочности при растяжении > 8,5 МПа, объем изнашивания < 300 мм^3) и/или BN 918043 (эластомеры технического назначения, предел прочности при растяжении > 8 МПа GI, и объем изнашивания, меньший или равный 300 мм^3 для N II).

Как это было установлено, в данном контексте имеет значение доля добавок в пластификаторах на основе минеральных масел. Эти добавки в смеси должны

выдерживаться по возможности на наиболее низком уровне или даже исключаться. Количество пластификатора на основе минерального масла, превышающее величину 50 ч./сто ч. каучука, приводит к получению явного ухудшения свойств огнезащиты, в частности, ухудшения свойств огнестойкости в терминах самозатухания, и со стандартом согласование больше уже невозможно. В соответствии с этим, новыми являются также и основополагающие знания, что в настоящем случае не только количество антипиренов определяет огнестойкость, но скорее огнестойкость достигается также и в результате уменьшения или отсутствия добавок к минеральным маслам.

Одновременно в результате уменьшения количества антипирена достигаются улучшенные механические свойства, что идет «рука об руку» с улучшенными динамическими свойствами.

Подобным образом, выгодной для хороших динамических свойств является доля относящихся к группе M олефиновых эластомеров, содержащих насыщенную основную цепь, составляющая более, чем 50 ч./сто ч. каучука.

Дополнительные выгодные варианты осуществления и разработки композиции представляют собой результат признаков зависимых пунктов формулы изобретения.

Выгодные динамические свойства достигаются при содержании олефинового эластомера с долей, большей или равной 70 ч./сто ч. каучука, или с долей 100 ч./сто ч. каучука в качестве единственного полимерного компонента.

Для того чтобы дополнительно улучшить свойств композиции, и, в частности, огнестойкость, предпочтительно, чтобы по меньшей мере один пластификатор из минерального масла с максимальной долей менее или равной 20 частям на 100 частей, предпочтительно менее или равной 10 частям на 100 частей каучука, содержался в качестве предпочтительно единственного пластификатора. Очень выгодные пламезамедляющие свойства будут достигаться в случае по существу отсутствия в композиции пластификаторов на основе минеральных масел.

Как это оказалось, в целях достижения хороших свойств огнезащиты по возможности при наименьшем воздействии на свойства материала выгодным является добавление гидроксида магния (MDH), гидроксида алюминия (ATH), триоксида сурьмы, наноглин и/или бората цинка в качестве антипирена, предпочтительно синергетически действующей смеси из двух и более их представителей. В частности, антипирен или антипирены являются твердыми и имеющими порошкообразную форму или кристаллическими.

В целях получения хорошего огнестойкого действия (самозатухания) при одновременном наличии улучшенных механических свойств твердый водовысвобождающий антипирен (например, ATH, MDH, борат цинка) содержится в количестве от 50 до 110 ч./сто ч. каучука, предпочтительно от 60 до 100 ч./сто ч. каучука, по отношению к полимеру при том условии, что уровень содержания минерального масла составляет менее чем 50 ч./сто ч. каучука. Уменьшение огнестойкого содержимого приводит к улучшению механических параметров, в частности, динамических и эластичных свойств композиции. В случае пожара достигается самозатухание.

Олефиновый эластомер в выгодном случае представляет собой гомополимер или сополимер или терполимер, образованный из диеновых мономерных звеньев или содержащий их, в частности, терполимер, состоящий из этилена, пропилена и диенсодержащего термономера, предпочтительно содержащего долю термономера в диапазоне от по меньшей мере 0 % (масс.) до 12 % (масс.) по отношению к олефиновому эластомеру (в соответствии с документом ASTM D 6047). Таким образом также может быть предусмотрено и наличие двойных связей, требуемых для поперечного сшивания

серой.

В данном контексте предпочтительно, чтобы олефиновый эластомер выбирали из группы, состоящей из этилен-пропилен-диенового каучука (EPDM) и этилен-пропиленового каучука (EPM), и/или чтобы композиция состояла из этилен-пропилен-диенового каучука (EPDM) и/или этилен-пропиленового каучука (EPM) в качестве индивидуальных полимерных компонентов. В случае пожара этилен-пропилен-диеновым каучукам (EPDM) свойственны большие преимущества в терминах низкой плотности и низкой токсичности дыма от них. Рецептуры каучуков EPDM также могут быть составлены с широким диапазоном значений твердости и механических характеристик. Кроме того, каучукам EPDM свойственны преимущества с точки зрения стойкости к воздействиям погодных факторов, ультрафиолетового излучения, озона и тепла, и они используются в качестве защитного слоя, который может свести к минимуму старение динамически напряженных компонентов, которые должны быть защищены, например, компонентов, изготовленных из натурального каучука.

Безгалогеновые олефиновые каучуки, относящиеся к группе M, например, полимеры EPM или EPDM, имеющие в особенности высокую молекулярную массу, могут быть разведены производителем минеральными маслами в целях улучшения поведения при переработке.

Предпочтительно содержатся несопряженные диеновые мономерные элементарные звенья, выбираемые из группы 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 1,3-циклопентадиена, дициклопентадиена, 2-метил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 1,4-гексадиена, 1,4-циклогексадиена, тетрагидроиндена, метилтетрагидроиндена, этилиденнорборнена или 5-этилиден-2-норборнена (ENB), 5-метилен-2-норборнена (MNB), 1,6-октадиена, 5-метил-1,4-гексадиена, 3,7-диметил-1,6-октадиена, 5-изопропилиден-2-норборнена, 5-винил-2-норборнена (VNB). Особенно предпочтительно, если каучук этилена-пропилена-диенового мономера (EPDM) представляет собой терполимер, полученный из этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ENB) или дициклопентадиена (DCPD), предпочтительно содержащий долю термономера по меньшей мере от 2 до 12 % (масс.) по отношению к терполимеру (в соответствии с документом ASTM D 6047).

Из-за относительно низкого содержания двойных связей в полимере EPDM по отношению к другим диеновым каучукам, для достижения экономически целесообразной скорости вулканизации должно быть использовано увеличенное количество ускорителя. Растворимость в EPDM серы и большинства полярных ускорителей или остатка ускорителя является низкой. По данной причине для предотвращения выпотевания используют комбинацию из множества ускорителей.

Сшивание при использовании серы и доноров серы заранее предполагает присутствие двойных связей в теркомпонентах. Длину серных мостиков и плотность сшивок определяют соотношение серы, доноров серы и ускорителей и тип ускорителя.

Зачастую использующиеся ускорители включают сульфенамиды, например, N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (CBS), тиазолы, например, 2-меркаптобензотиазол (MBT), дитиокарбаматы, например, дибензилдитиокарбамат цинка (ZBEC), гуанидины, например, дифенилгуанидин (DPG), или тиофосфаты. Доноры серы включают, например, тиурам, капролактамдисульфид или фосфорилполисульфид.

Олефиновые эластомерные сополимеры, такие как полимер EPM, обычно сшивают при использовании пероксидов. Типичные пероксиды включают дикумилпероксид, ди(2-трет-бутилпероксиизопропил)бензол и 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)гексан, 1,1-ди(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан и н-бутил-4,4-ди(трет-

бутилперокси)валерианат.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления в дополнение к эластомерам, относящимся к группе M, композиция содержит, по меньшей мере, дополнительный полимерный компонент, в частности, дополнительный другой эластомер, например, эластомер, относящийся к группе R или группе Q (силикон), или термопластический полимер. Предпочтительно полимерные компоненты композиции имеют форму однофазных гомогенных полимерных смесей или составов.

В соответствии с дополнительным предпочтительным вариантом осуществления в качестве дополнительного полимерного компонента содержится винилацетатсодержащий термопластический полимер, в частности, гомополимер, сополимер или терполимер винилацетата, предпочтительно выбранный из группы поливинилацетата (PVAc) или сополимера этилена-винилацетата (этиленвинилацетат) (EVA).

Особенно низкая плотность дыма одновременно с хорошими химическими свойствами получается, если полимер, содержащий винилацетат, содержит долю винилацетата в диапазоне от 40 до 75 % (масс.) (LP Testing instruction No. 015, Lanxess).

Сополимер этилена-винилацетата в основном используют в сфере кабелей. Полярная винилацетатная группа одновременно улучшает огнестойкость и маслостойкость. Плотность дыма является низкой, и газообразный дым не является токсичным. Сополимер этилена-винилацетата одновременно демонстрирует превосходную стойкость к воздействиям погодных факторов, ультрафиолетового излучения, озона и тепла.

В данном контексте предпочтительно, чтобы винилацетатсодержащий полимер имел температуру плавления или начала области плавления менее 150°C, предпочтительно менее 100°C, и в надлежащем случае имел низкую вязкость при типичных температурах обработки каучука. В этом случае может быть достигнуто получение хорошей смеси, и в то же самое время полностью предотвращается вулканизация.

Предпочтительная композиция характеризуется содержанием полимеров EPM или EPDM в количестве от 50 до 100 ч./сто ч. каучука, в частности, от 70 до 100 ч./сто ч. каучука, предпочтительно от 80 до 100 ч./сто ч. каучука, винилацетатсодержащего полимера в количестве в диапазоне от 0 до 50 ч./сто ч. каучука, в частности, от 0 до 30 ч./сто ч. каучука, предпочтительно от 0 до 20 ч./сто ч. каучука, в каждом случае по отношению к общей массе полимеров, где значения в ч./сто ч. каучука относятся, соответственно, к отношению чистых полимерных компонентов один к другому или к количеству полимеров EVA + EPDM (= 100 ч./сто ч. каучука) в отсутствие наполнителя, добавки или антипирена. Данным образом получают тщательно перемешанную смесь полимерных компонентов и приблизительно однофазную систему.

Винилацетатсодержащие полимеры, не содержащие двойных связей в основной цепи и не включающие мономеров, содержащих двойные связи, обычно сшивают при использовании пероксидов.

В случае использования винилацетатсодержащих полимеров совместно с полимером EPDM желательным также может оказаться и формирование непрерывной сетки в результате серного сшивания только полимера EPDM, а винилацетатсодержащий полимер будет присутствовать при отсутствии какого-либо сшивания.

Для пластифицирования винилацетатсодержащих полимеров зачастую используют парафиновые пластификаторы. Для улучшения низкотемпературной гибкости используют синтетические пластификаторы, такие как адипинаты или себацинаты, а для улучшения эффекта огнестойкости используют, например, сложные эфиры фосфорной кислоты.

В особенности выгодные композиции с точки зрения их механических и огнезащитных свойств состоят из следующих далее полимерных компонентов:

- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM) или
- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и сополимер этилена-винилацетата (EVA) в виде гомогенной полимерной смеси или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM) и сополимер этилена-винилацетата (EVA) в виде гомогенной полимерной смеси или
- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и поливинилацетат (PVAc) в виде гомогенной полимерной смеси или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM) и поливинилацетат (PVAc) в виде гомогенной полимерной смеси.

В целях достижения дополнительных желательных и/или требуемых свойств пламезамедляющей полимерной композиции дополнительно предлагается включение в материал дополнительных добавок, таких как красители, технический углерод, технологические вспомогательные добавки, противостарители и тому подобное и сшиватели. Во время использования огнестойких пластификаторов применяют сложный эфир фосфорной кислоты, который вследствие своей полярности совместим только с ограниченным диапазоном неполярных каучуков. Особенно предпочтительный качественный и количественный состав выглядит следующим образом:

- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) или этилен-пропиленовый каучук (EPM): 70-100 ч./сто ч. каучука,
- винилацетатсодержащий полимер, в частности, сополимер этилена-винилацетата (EVA): 0-30 ч./сто ч. каучука,
- пластификатор на основе минерального масла: 0-10 ч./сто ч. каучука,
- антипирен, в частности, гидроксид алюминия (ATH): от 60 до 100 ч./сто ч. каучука,
- технический углерод, переменный в зависимости от твердости: 0-80 ч./сто ч. каучука,
- остальные технологические материалы, добавки и тому подобное.

Особенно благоприятные механические свойства полимеров возникают, в частности, в отношении эластичных и динамических характеристик, если полимерный компонент или полимерные компоненты композиции, то есть эластомеры M-группы и/ или дополнительные, являются однофазными и гомогенными, в частности, без макроскопического или без микроскопически видимого фазового разделения, и/или образования ими по существу, в частности, как макроскопической, так и микроскопически видимой однофазной и гомогенной смеси, в частности, без разделения фаз, видимого невооруженным глазом и/или при использовании оптической микроскопии. Это включает в себя тот факт, что смесь является преимущественно однофазной, так что в смеси и / или в конечной композиции отсутствуют эластомерные частицы, характеризующиеся средним диаметром частиц, составляющим более 0,5 мкм, в частности, более 0,1 мкм, предпочтительно более 0,01 мкм, и/или какие-либо каучуковые домены, имеющие средний диаметр, составляющий более 0,5 мкм, в частности, более 0,1 мкм, предпочтительно более 0,01 мкм. В частности, отсутствуют какие-либо идентифицируемые или детектируемые полимерные частицы или каучуковые домены. Композиция, полимерные компоненты и/или полимерная смесь также свободны от диспергированных эластомерных частиц или каучуковых доменов. Имеет место полностью взаимопроникающая химически сшитая сетка из отдельных полимерных компонентов.

В данном контексте особенно выгодно, если вулканизованная полимерная смесь

будет содержать исключительно эластомеры и не будет обладать какими-либо термопластическими свойствами, или если вулканизованная полимерная смесь или композиция будет обладать, в частности, главным образом эластомерными свойствами как в температурной области применения, так и при повышенных температурах в диапазоне от 150 до 200°C в течение коротких периодов времени. Это также представляет собой важное отличие от термопластических эластомеров и сшиваемых термопластических эластомеров (TPE-V).

Термопластические эластомеры (TPE-V), сшитые в результате динамической вулканизации, в области применения при низких температурах, например, при комнатной температуре, обладают по большей части эластомерными свойствами и в данной области ведут себя сопоставимо с обычными эластомерами. Однако в области обработки при повышенной температуре они обладают преимущественно термопластическими свойствами и, в соответствии с этим, способны течь и подвергаются пластической деформации или тепловой деформации и обнаруживают наличие характеристической температуры плавления или области плавления или области размягчения. Свойства в данном случае определяются термопластической несшитой матрицей, например, полипропилена или полимера винилацетата. Эластомерные частицы, внедренные и сшитые в ней, обладают определенными эластичными свойствами, но, однако, не оказывают какого-либо существенного воздействия на обрабатываемость в горячем состоянии и текучесть.

Однако, в зависимости от вулканизации, композиции по изобретению обладают почти что исключительно эластомерными или высокоэластичными свойствами на протяжении всего надлежащего спектра температур как в диапазоне области применения, так и в диапазоне повышенных температур. В случае увеличения температуры тела будут размягчаться, но никогда не будут способны течь, не имея температуры плавления или области плавления. В соответствии с этим, в диапазоне температур вплоть до 200°C вулканизованная полимерная смесь или композиция характеризуются отсутствием пика плавления согласно измерению при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, после вулканизации невозможно проведение стадии горячего формования и второго профилирования.

Поэтому термопластические эластомеры также являются существенно менее термически и динамически нагружаемыми в сопоставлении с предпочтительными композициями по изобретению, и имеют тенденцию к ползучести при повышенных температурах.

Предпочтительная вулканизованная полимерная смесь или композиция в температурном диапазоне от комнатной температуры до приблизительно 200°C также характеризуется тангенсом угла потерь (соотношением между модулем потерь и модулем накопления при воздействии динамического напряжения) $\tan \delta < 0{,}3$ согласно измерению в соответствии с документом ISO 4664 «Elastomers or thermoplastic elastomers - determination of dynamic properties». Это показывает, что в температурном интервале, в котором полимеры TPE-V обычно обрабатываются, эластичные свойства композиции в соответствии с изобретением преобладают по сравнению с вязкими свойствами и, следовательно, дальнейшее профилирование невозможно.

Также выгодным является то, что композицию не получают в качестве термопластического эластомера (TPE), в частности, в качестве термопластического эластомера на олефиновой основе (TPE-O) или в качестве сшитого термопластического эластомера на олефиновой основе (TPE-V).

Особенно выгодная композиция, соответствующая изобретению, производится или

может быть получена в результате смешивания полимерного компонента или полимерных компонентов с образованием гомогенной смеси и, в частности, последующего включения сшивателей, антипирена, а при необходимости и дополнительных добавок и/или технологических материалов при одновременном неукоснительном избегании какого-либо сшивания или вулканизации, предпочтительно при температуре, составляющей, самое большее, 110°C. Стадия профилирования и вулканизация имеют место только после этого, в частности, при повышенной температуре, а при необходимости и под давлением. Вулканизация не протекает при воздействии сдвигового напряжения, то есть, не протекает во время интенсивного смешивания, как при динамической вулканизации.

В выгодном случае температура вулканизации, в частности, в случае системы EPDM/EVA, соответствует температуре, составляющей менее 240°C, предпочтительно температурному диапазону от 130 до 190°C. Это представляет собой дополнительное отличие от сшитых термопластических эластомеров, для которых сшивание имеет место уже в результате динамической вулканизации во время смешивания при высокой температуре и в условиях действия интенсивного сдвигового напряжения. В противоположность этому, для композиции, соответствующей изобретению, во время смешивания вулканизации избегают, и сшивание происходит в конце, в частности, после профилирования, при повышенной температуре, но не в условиях действия сдвигового напряжения. В этом случае свойства композиции, характерные для резины, также оказывают положительное влияние совместно с влиянием высокого содержания антипирена.

Таким образом, получающаяся в результате предпочтительная композиция может быть получена посредством выполнения «статической» вулканизации, в частности, после профилирования. В настоящем случае термин «статическая вулканизация» следует понимать для обозначения вулканизации при одновременном избегании какого-либо сдвигового напряжения или избегании какой-либо динамической вулканизации.

Композиция, соответствующая изобретению, в предпочтительном случае демонстрирует следующие далее характеристические значения:

- твердость в диапазоне от 40 до 90 по Шору A, предпочтительно от 55 до 85 по Шору A, (DIN ISO 7619-1) и/или
- предел прочности при растяжении > 5 МПа, предпочтительно > 7 МПа, (DIN 53504) и/или
- сопротивление раздиранию > 7 н/мм, предпочтительно > 10 н/мм, (DIN ISO 34-1B) и/или
- объем изнашивания < 400 $мм^3$, предпочтительно < 300 $мм^3$, (DIN ISO 4669) и/или
- плотность < 1,4 $г/см^3$, предпочтительно < 1,3 $г/см^3$, (DIN ISO 1183-1) и/или
- число MARHE (ISO 5660-1) < 90 $кВт/м^2$, в частности < 60 $кВт/м^2$, и/или
- удовлетворение требований стандарта EN 45545-2 HL 3 R9/R22/23.

Как с ясностью следует из этого, сохраняются существенные характеристические значения для динамических и эластичных свойств, а механические характеристические значения являются существенно более высокими в сопоставлении с тем, что имеет место для современных стандартных огнестойких смесей, соответствующих документу EN 45545-2.

В целях улучшения требуемых результатов в отношении плотности и токсичности дыма выгодным является отсутствие галогенов во всех полимерных компонентах, в частности, в совокупной композиции.

В данном контексте изобретение также включает способ производства предпочтительной композиции, соответствующей изобретению, где сначала смешивают полимерные компоненты, сшиватель или сшиватели, антипирен или антипирены и в надлежащем случае дополнительные добавки и вспомогательные вещества для того, чтобы получить гомогенную смесь, при одновременном избегании сшивания и/или вулканизации, после чего следует стадия профилирования, например, в результате литья под давлением (IM). Только после этого, не ранее чем во время или по окончании профилирования, в частности, после полностью завершенного профилирования, протекает вулканизация, и, действительно, статическая нединамическая вулканизации при избегании сдвигового напряжения.

В данном контексте в особенности выгодным будет избегание преждевременной вулканизации в случае проведения стадии создания смеси до профилирования ниже критической температуры и в течение критического периода времени, в частности, при температуре, составляющей, самое большее, 125°C, предпочтительно находящейся в диапазоне от 50°C до, самое большее, 110°C. Во время получения смеси состав или полимерные компоненты присутствуют в размягченном состоянии.

Еще один предпочтительный способ, также во избежание преждевременного сшивания или вулканизации, включает профилирование, проводимое ниже критической температуры и в течение критического периода времени, в частности, при температуре, составляющей самое большее 130°C, в частности, находящейся в диапазоне от 70°C до, самое большее, 100°C.

После этого предпочтительно протекает фактическая вулканизация при температуре, составляющей самое большее 240°C, в частности, находящейся в диапазоне от 160°C до 180°C. В выгодном случае сшивание протекает при температуре, большей, чем смешивание и/или профилирование, в частности, также под давлением в диапазоне от 100 до 200 бар или в надлежащем случае в отсутствие давления.

При использовании данных стадий способа или методики способа в результате получают или формируют предпочтительную композицию, которая характеризуется желательными признаками.

По сравнению со способом согласно изобретению, в известной «динамической вулканизации» такую полимерную смесь смешивают в условиях действия высокого сдвигового напряжения и, таким образом, одновременно вулканизуют, то есть, до профилирования. В этом случае из ненасыщенных эластомеров формируются небольшие капли, в которых протекает сшивание. Интенсивная обработка при высоком сдвиговом напряжении вызывает необратимое изолирование данных капель и в результате приводит к тому, что между отдельными каплями каких-либо соединений или серных мостиков не образуется. В этом случае, например, из винилацетатсодержащего полимера, например, полимера EVA, образуется однородная термопластическая матрица, в которой присутствуют изолированные острова эластомеров, например, полимера EPDM, диспергированные в данной термопластической матрице. Таким образом, отсутствует какая-либо сетка, проходящая через всю матрицу смесевых тел, полученных данным образом, которая проходит целиком сквозь тела, вместо этого сшивание исключительно ограничено отдельными эластомерными частицами.

В противоположность этому, при использовании выгодного способа, соответствующего изобретению, не образуется каких-либо изолированных внутренне сшитых эластомерных частиц, вместо этого образуется взаимопроникающая смесь, содержащая цепи винилацетатсодержащего полимера и эластомерные цепи. Полимерные компоненты присутствуют в виде молекул химически сшитой с большими петлями

пространственной сетки, где сшивание не может быть устранено без разложения материалов. Полимерная смесь свободна от (не содержит) вулканизованных эластомерных частиц, диспергированных в ней, в частности, свободна от эластомерных частиц или каучуковых доменов, характеризующихся средним диаметром (частиц), составляющим более 0,5 мкм, в частности, более 0,1 мкм, предпочтительно более 0,01 мкм.

Изобретение, кроме того, относится к огнестойкому изделию. Это изделие потенциально может состоять исключительно из композиции, соответствующей изобретению, например, в виде формованной детали. В альтернативном варианте, такое изделие может только частично содержать упомянутую композицию, например, в виде покрытия на теле основы, например, на ткани.

Изобретение также относится к эластичному композитному элементу, подходящему для использования при демпфировании колебаний и вибраций и при амортизации и включающему тело основы, которое снабжают покрытием из композиции, соответствующей изобретению, по меньшей мере, частично или секционно на его внешней поверхности, в надлежащем случае, по всей его внешней поверхности. В случае комбинации из материалов выгодным является формирование тела основы в основном из каучука, например, из полибутадиенового каучука, стирол-бутадиенового каучука, акрилонитрильного каучука, этилен-пропилен-диенового каучука, вспененного каучука или их смесей, предпочтительно из натурального каучука. Требуемые эластичные и/или динамические свойства тела основы эластичных элементов, в дополнение к этому, предпочтительно усиливаются и/или поддерживаются таким образом, что к телу основы известным образом добавляют наполнитель и/или усиливающий материал, пластификатор, ускоритель вулканизации, сшиватель, добавку для защиты от старения и тому подобное. В соответствии с одной предпочтительной дополнительной разработкой покрытие связывают с телом основы фиксированным и неразделяемым образом, где покрытие на теле основы предпочтительно наносят в результате сборки, экструдирования, прессования, напыления и последующего совместного экструдирования. При использовании описанного выше способа возможным является производство простым и надежным образом эластичного композитного элемента, включающего тело основы и пламезамедляющее и/или огнезадерживающее покрытие, в результате создания надлежащей прочной связи между телом основы и покрытием. В соответствии с изобретением тело основы, кроме того, снабжают армирующим компонентом, например, волокнами, в частности, стеклянными волокнами, синтетическими волокнами, волокнами углепластика, волокнами стеклопластика, материалом или тканью и тому подобным.

Изобретение, кроме того, относится к выгодному применению материала, изделия или эластичных композитных элементов в качестве пружинного элемента, демпфирующего элемента, уплотнительной прокладки, шланга, мата, формованной детали, защитной одежды и тому подобного или в качестве их компонентов. Изделие в выгодном случае также может быть применено, в частности, и в случае формования в качестве бесконечного профиля или эластомерного профиля, в частности, для окон или для уплотнения между рамами и стеклом.

Примеры композиции, соответствующей изобретению:

Пример 1:

Смесь полимера EPDM без винилацетатсодержащего полимера

Сшивание:	Серное
Твердость:	приблизительно 50-80 по Шору А

Данные по рецептуре в ч./сто ч. каучука

Номер смеси	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Твердость, по Шору А	56	52	55	58	60	63	72	80
EPDM (этилен: 55 % (масс.), ENB: 6,5 % (масс.))	100	100	100	100	100	100	100	100
Парафиновое минеральное масло при $C_{aromatic}$: 2 %	55	50	40	25	18	12	5	0
Технический углерод Durex O/35 (йодное число: 30 мг/г; ASTM D 1510)	15	15	15	15	27	40	50	60
$Al(OH)_3$ при d_{50} = 1 мкм	160	80	70	60	60	60	60	60
Борат цинка, d_{50} = 2,1 мкм	10							
Оксид цинка, БЭТ = 4,5 $м^2/г$	5	5	5	5	5	5	5	5
Размолотая сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Deovulc BG 187 (смесь ускорителей)	5	5	5	5	5	5	5	5
Стеариновые кислоты	1	1	1	1	1	1	1	1
Смесь кремниевая кислота/каолинит при d_{50} < 2,4 мкм	15	15	15	15	15	15	15	15

Номер смеси	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Твердость, по Шору А	56	52	55	58	60	63	72	80
Испытание на огнестойкость 1	Испытание при использовании горелки							
Время затухания, сек	50-100	> 100	> 100	50-100	40	< 6	< 5	< 3
Оценка	Слабое догорание	Умеренное догорание	Умеренное догорание	Слабое догорание	Самозатухание	Самозатухание	Самозатухание	Самозатухание
Испытание на огнестойкость 2	EN 45545-2, R9							
Плотность газообразного дыма (ISO 5669-2): $D_s max$	105	90	85	71	58	57	< 60	< 60
Токсичность газообразного дыма (ISO 5669-2): CIT_G	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,018	0,015
Скорость тепловыделения (ISO 5660-1): MARHE ($кВт/м^2$)	> 90	80	77	65	58	57	54	50
	Неудовлетворение	R9/HL2	R9/HL2	R9/HL2	R9/HL3	R9/HL3	R9/HL3	R9/HL3

Номер смеси	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Твердость, по Шору А	56	53	55	56	60	63	72	80
Плотность, $г/см^3$	1,42	1,22	1,22	1,23	1,24	1,25	1,27	1,29
Эластичность, %	39	53	53	53	49	46	42	36
Ударная вязкость для образца с надрезом, н/мм	6,2	7,2	7,3	7,6	8,4	9,8	12,8	14,1
Предел прочности при растяжении, МПа	4,7	6,9	7,2	7,3	7,5	7,8	7,9	8,1
Относительное удлинение при разрыве, %	481	510	500	480	420	390	340	310
Объем изнашивания, $мм^3$	620	290	294	297	291	285	270	261

Помимо прочего, как это можно видеть в данном случае, стандарты по огнезащите уже удовлетворяются при менее 50 ч./сто ч. каучука минерального масла, и одновременно выгодными являются механические и динамические значения.

Пример 2:

Смесь полимера EPDM в отсутствие винилацетатсодержащего полимера

Твердость:	80 по Шору А
Сшивание:	Пероксидное

Эталон: смесь 2.1 не является огнестойкой

Данные по рецептуре в ч./сто ч. каучука

Смесь	2.1	2.2	2.3	2.4

EPDM (уровень содержания этилена: 48 % (масс.), ENB: 7,8 % (масс.))	100	100	100	100
Технический углерод N 550	60	60	60	50
Парафиновое минеральное масло при $C_{aromatic}$: 2 %	0	20	10	0
$Al(OH)_3$ при d_{50} = 1 мкм	0	100	100	50
Ди(2-трет-бутилпероксиизопропил)бензол	6	6	6	6
Триметилолпропантриметакрилат	1	1	1	1
Смесь кремниевая кислота/каолинит при d_{50} < 2,4 мкм	10	20	20	10
Смесь	2.1	2.2	2.3	2.4
Испытание на огнестойкость 1	Испытание при использовании горелки			
Время затухания, сек	> 100	50-100	15	< 3
Оценка	Нет самозатухания, нарастающее горение	Слабое догорание	Самоза-тухание	Самоза-тухание
Смесь	2.1	2.2	2.3	2.4
Твердость, по Шору А	80	75	81	80
Плотность, г/см^3	1,10	1,34	1,36	1,25
Эластичность, %	56	45	52	48
Ударная вязкость для образца с надрезом, н/мм	12	10	10,2	10,5
Предел прочности при растяжении, н/мм^2	12,7	8,1	9,4	10,4
Относительное удлинение при разрыве, %	155	217	167	190

Пример 3:

Смесь полимера EPDM в присутствии винилацетатсодержащего полимера

Сшивание:	Пероксидное
Твердость:	75-80 по Шору А

Данные по рецептуре в ч./сто ч. каучука

Смесь	3.1	3.2	3.3
EPDM (уровень содержания этилена: 52 % (масс.), ENB: 7,5 % (масс.))	90	90	80
EVA при 60 % (масс.) VAC	10	10	20
Технический углерод N 550	50	50	50
Парафиновое минеральное масло при $C_{aromatic}$: 2 %	20	10	10
$Mg(OH)_2$, d_{50} = 0,9 мкм	110	90	90
Борат цинка, d_{50} = 2,1 мкм	10	10	10
Ди(2-трет-бутилпероксиизопропил)бензол	7	7	7
Триметилолпропантриметакрилат	1	1	1
Смесь кремниевая кислота/каолинит при d_{50} < 2,4 мкм	15	15	15
Смесь	3.1	3.2	3.3
Испытание на огнестойкость 1	Испытание при использовании горелки		
Время затухания, сек	15	10	Самопроизвольно
Оценка	Самозату-хание	Самозату-хание	Самозату-хание
Смесь	3.1	3.2	3.3
Твердость, по Шору А	77	78	78
Плотность, г/см^3	1,32	1,31	1,31
Эластичность, %	47	46	42
Ударная вязкость для образца с надрезом, н/мм	10,1	12,2	11,8
Предел прочности при растяжении, н/мм^2	9,3	9,5	9,6
Относительное удлинение при разрыве, %	189	205	210

В примерах 2 и 3 может быть видно воздействие уровня содержания минерального масла и уровня содержания антипирена.

Пример 4:

Полимер EPDM в присутствии бутилкаучука (IIR) (эластомера, относящегося к типу R)

Твердость:	46 по Шору A
Сшивание:	Серное

Данные по рецептуре в ч./сто ч. каучука

Номер смеси	4.0
Твердость, по Шору A	46
EPDM (этилен: 55 % (масс.), ENB: 6,5 % (масс.))	70
IIR (ML 1 + 8, 125°C: 51, ненасыщенная фракция: 1,7 % (моль.))	30
Парафиновое минеральное масло при $C_{aromatic}$: 2 %	30
Технический углерод N 550	10
$Al(OH)_3$ при d_{50} = 1 мкм	80
Смесь кремниевая кислота/каолинит при d_{50} < 2,4 мкм	10
Оксид цинка, БЭТ = 4,5 $м^2/г$	5
Стеариновые кислоты	1
Deovulc BG 187 (смесь ускорителей)	6
Размолотая сера	2,0
Испытание на огнестойкость 1	Испытание при использовании горелки
Время затухания, сек	50-100
Оценка	Слабое догорание
Смесь	4
Твердость, по Шору A	46
Плотность, $г/см^3$	1,22
Предел прочности при растяжении, $н/мм^2$	9,6
Относительное удлинение при разрыве, %	760

Испытание при использовании горелки проводили с применением следующей далее компоновки:

Расстояние от горелки Бунзена до образца составляло 140 мм. Тело образца имело диаметр 42 мм при толщине 6 мм. Его подвергали действию огня в течение 45 секунд. По окончании действия огня наблюдали поведение при догорании и измеряли время вплоть до самозатухания.

Испытание на огнестойкость, соответствующее документу EN 45545-2, проводили в соответствии с определенными стандартами.

Производство рецептур примеров проводили либо на вальцах, либо в закрытом резиносмесителе.

При проведении работы с вальцами использовали следующую далее последовательность:

Полимеры EPM/EPDM и в надлежащем случае полимер EVA смешивали друг с другом вплоть до получения гладкого раскатанного листа. В данном случае какого-либо охлаждения валков не использовали. В целях обеспечения гомогенности до добавления добавок лист смеси поочередно надрезали три раза слева и справа до приблизительно 3/4 ширины валка под углом, составляющим приблизительно 45°, и таким образом отделенную смесь укладывали еще раз на другую сторону, что ниже называют 3-кратным левым и правым надрезанием. До начала способа примешивания других компонентов смеси включают водное охлаждение валков. Добавление твердых и жидких добавок проводят в небольших количествах при непрерывном подстраивании зазора. Сразу после поглощения каучуком всех веществ его равномерно надрезали по очереди

три раза слева и справа. Раскатанный лист удаляли с валка и хранили в течение 10 минут при комнатной температуре в целях обеспечения охлаждения смеси и вальцов. После этого совместно с серой добавляют ускоритель. Сразу после поглощения смесью ускорителя и серы ее еще раз надрезали три раза слева и справа. В заключение, полностью полученную смесь полностью удаляли с вальцов и переворачивали шесть раз. В альтернативном варианте, раскатанный лист выводят и вводят поперечно направлению валков. После этого раскатанный лист удаляют при желательной толщине листа.

При проведении работы с закрытым резиносмесителем использовали следующую далее последовательность:

До начала способа смешивания смесительную камеру термостатировали на уровне 50°C +/- 5°C. Сначала проводили заполнение полимерами EPM/EPDM, а в надлежащем случае полимером EVA и замешивание в течение 120 секунд при опущенной матрице. После этого добавляли твердые и жидкие добавки. Матрицу опускали, и смесь замешивали в течение еще 120 секунд. После этого матрицу очищают и смесь смешивают в течение еще как максимум 60 секунд или вплоть до получения температуры массы 100°C в смесительной камере, а после этого выгружают. Охлаждение и гомогенизация смеси протекают на последующих вальцах при использовании смесителя для базовой смеси. Температурой охлаждающей воды на впускном отверстии соответствует максимальной температуре 30°C. При достижении смесью температуры, составляющей приблизительно 80°C +/- 5°C, добавляют ускоритель. После дополнительного гомогенизирования при использовании смесителя для базовой смеси (5 циклов) лист смеси отбирали с валка и размещали на транспортном носителе для дальнейшей переработки.

В закрытом резиносмесителе LH 50 A (изготовленном в 1961 году) получали рецептуры примеров, соответствующие вышеупомянутым способам, при скорости вращения тангенциальных лопастей 30 об./мин. После выгрузки смеси при 100°C смесь охлаждают на вальцах (Berstorff 1500 mm) в соответствии с представленным выше описанием изобретения и примешивают ускоритель. С валка отбирают листы смесей, имеющие толщину 4 мм, которые хранят на транспортном носителе вплоть до дальнейшей переработки.

Вулканизацию смеси в примере 1 проводят в прессе при 160°C в течение 30 минут и при давлении 200 бар, однако, в каждом случае после успешного профилирования и при избегании какого-либо сдвигового напряжения; вулканизацию смеси из примеров 2 и 3 проводили при 180°C в течение 10 минут в условиях, идентичных в других отношениях. В альтернативном варианте, вулканизация также может быть проведена и в отсутствие давления или при нормальном давлении, но в каждом случае при повышенной температуре, например, в результате непрерывной вулканизации в солевой ванне для профилей.

Полученная таким образом композиция может быть подвергнута профилированию и впоследствии вулканизуется и используется при отсутствии дополнительных стадий переработки непосредственно в данной форме в качестве огнестойкого изделия, например, в качестве профиля. В альтернативном варианте, получающаяся в результате композиция также может быть подвергнута дополнительной переработке для получения композитного элемента и вулканизована только после производства конечного продукта.

(57) Формула изобретения

1. Пламезамедляющая вулканизованная полимерная композиция, содержащая в качестве полимерного компонента по меньшей мере один безгалогеновый олефиновый эластомер, относящийся к группе M, который содержит насыщенную основную цепь и присутствует в количестве более чем 70 ч./сто ч. каучука по отношению к полимерным компонентам, при этом количество пластификатора на основе минерального масла в композиции, если таковой присутствует, не превышает 50 ч./сто ч. каучука, и где полимерный компонент или полимерные компоненты композиции являются однофазными и гомогенными,

отличающаяся тем, что

композиция содержит по меньшей мере один или комбинацию из различных безгалогеновых водовысвобождающих гидратов металлов в качестве антипиренов, общее количество которых составляет от 60 до 100 ч./сто ч. каучука,

сформирована матрица, вулканизованная при использовании серы или серосодержащей сшивающей системы, причем сшивающая система простирается через всю матрицу и полностью проходит через нее,

при этом совокупная композиция является безгалогеновой.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что пластификатор на основе минерального масла содержится с максимальной долей, меньшей или равной 20 ч./сто ч. каучука, предпочтительно меньшей или равной 10 ч./сто ч. каучука, и/или тем, что композиция не содержит пластификаторов на основе минерального масла.

3. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она содержит безгалогеновый олефиновый эластомер в количестве 100 ч./сто ч. каучука в качестве единственного полимерного компонента.

4. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что в качестве антипиренов содержатся гидроксид магния (MDH) и/или гидроксид алюминия (ATH), предпочтительно их смесь, и/или тем, что антипирены являются твердыми и имеющими порошкообразную или кристаллическую форму.

5. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что олефиновый эластомер представляет собой гомополимер, или сополимер, или терполимер, полученные из диеновых мономерных звеньев, в частности терполимер, состоящий из этилена, пропилена и диенсодержащего термономера, предпочтительно имеющий долю термономера в диапазоне от по меньшей мере 0 до 12 % (масс.) по отношению к олефиновому эластомеру.

6. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что олефиновый эластомер выбран из группы, состоящей из этилен-пропилен-диенового каучука (EPDM) и этилен-пропиленового каучука (EPM), и/или тем, что композиция состоит из этилен-пропилен-диенового каучука (EPDM) и/или этилен-пропиленового каучука (EPM) в качестве единственных полимерных компонентов.

7. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что олефиновый эластомер представляет собой каучук, имеющий ненасыщенную боковую группу, в частности этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM), который предпочтительно содержит несопряженные диеновые мономерные звенья, выбранные из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 1,3-циклопентадиена, дициклопентадиена, 2-метил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 1,4-гексадиена, 1,4-циклогексадиена, тетрагидроиндена, метилтетрагидроиндена, этилиденнорборнена или 5-этилиден-2-норборнена (ENB), 5-метилен-2-норборнена (MNB), 1,6-октадиена, 5-метил-1,4-гексадиена, 3,7-диметил-1,6-октадиена, 5-изопропилиден-2-норборнена и 5-винил-2-норборнена (VNB), где этилен-

пропилен-диеновый каучук (EPDM) предпочтительно представляет собой терполимер, образованный из этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена (ENB) или дициклопентадиена (DCPD).

8. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один дополнительный полимерный компонент, в частности эластомер, относящийся к группе R, который содержит ненасыщенную основную цепь, или группе Q (силикон), или термопластический полимер, где полимерные компоненты композиции присутствуют, в частности, в виде гомогенной полимерной смеси или состава.

9. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она содержит винилацетатсодержащий термопластический полимер в качестве дополнительного полимерного компонента, в частности гомополимер, сополимер или терполимер винилацетата, предпочтительно выбранный из группы поливинилацетата (PVAc) или сополимера этилена-винилацетата (EVA).

10. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что винилацетатсодержащий полимер демонстрирует температуру плавления или начало области плавления, соответствующие менее чем 150°C, предпочтительно менее чем 100°C, и/или тем, что винилацетатсодержащий полимер включает долю винилацетата в диапазоне от 40 до 75 % масс., и/или тем, что в надлежащем случае несшитый винилацетатсодержащий полимер содержится в количестве от 0 до 50 ч./сто ч. каучука.

11. Композиция по любому из предшествующих пунктов, состоящая из следующих полимерных компонентов:

- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM), или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM), или
- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и сополимер этилена-винилацетата (EVA) в виде гомогенной полимерной смеси, или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM) и сополимер этилена-винилацетата (EVA) в виде гомогенной полимерной смеси, или
- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и поливинилацетат (PVAc) в виде гомогенной полимерной смеси, или
- этилен-пропиленовый каучук (EPM) и поливинилацетат (PVAc) в виде гомогенной полимерной смеси.

12. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерную смесь получают в виде взаимопроникающей смеси из цепей винилацетатсодержащего полимера и, например, эластомерных цепей, сшитых при использовании серы, и/или полимерные компоненты присутствуют в виде молекул трехмерной сетки, которые являются химически сшитыми с крупными ячейками сетки.

13. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что полимерный компонент или полимерные компоненты композиции являются однофазными и гомогенными, без макроскопического и без видимого при использовании оптической микроскопии фазового разделения, и/или тем, что полимерные компоненты присутствуют совместно друг с другом, как в, по существу, однофазной и гомогенной смеси, в частности, без макроскопического и без видимого при использовании оптической микроскопии фазового разделения, и/или тем, что в композиции полимерный компонент или полимерная смесь не содержит диспергированных вулканизованных эластомерных частиц, в частности не содержит эластомерных частиц или каучуковых доменов, имеющих средний диаметр, составляющий более чем 0,5 мкм, в частности более чем 0,1 мкм, предпочтительно более чем 0,01 мкм.

14. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что как в температурном диапазоне применения, так и в области повышенной температуры, в частности в течение коротких периодов времени в диапазоне от 150 до 200°C, композиция обладает эластомерными свойствами или обладает исключительно эластомерными свойствами, но не термопластическими свойствами, или тем, что композицию не получают в качестве термопластического эластомера (TPE), в частности не получают в качестве термопластического эластомера на олефиновой основе (TPE-O) или в качестве сшитого термопластического эластомера на олефиновой основе (TPE-V).

15. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что в диапазоне температур вплоть до 200°C композиция характеризуется отсутствием пика плавления согласно измерению при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии.

16. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что в температурном диапазоне от комнатной температуры до приблизительно 200°C композиция характеризуется тангенсом угла потерь (соотношением между модулем потерь и модулем накопления при воздействии динамического сдвигового напряжения) $\tan \delta < 0{,}3$.

17. Композиция по любому из предшествующих пунктов, произведенная или получаемая в результате изготовления полимерного компонента или в результате смешивания полимерных компонентов с образованием гомогенной смеси и, в частности, последующего включения сшивателей, антипиренов и дополнительных добавок и/или вспомогательных веществ при одновременном избегании сшивания и/или вулканизации, предпочтительно при максимальной температуре 110°C, а после этого профилирования и вулканизации, в частности, при повышенной температуре, и в надлежащем случае под давлением, при этом вулканизация не протекает при воздействии сдвигового напряжения.

18. Композиция по любому из предшествующих пунктов, получаемая в результате статической вулканизации, во время которой избегают сдвигового напряжения или динамической вулканизации, в частности, после проведения профилирования.

19. Композиция по любому из предшествующих пунктов, включающая следующий состав:

- этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) или этилен-пропиленовый каучук (EPM): 70-100 ч./сто ч. каучука,
- винилацетатсодержащий полимер, в частности сополимер этилена-винилацетата (EVA): 0-30 ч./сто ч. каучука,
- пластификатор на основе минерального масла: 0-10 ч./сто ч. каучука,
- антипирен, в частности гидроксид алюминия (ATH): от 60 до 100 ч./сто ч. каучука,
- технический углерод: 0-80 ч./сто ч. каучука,
- остальное - вспомогательные вещества, добавки и тому подобное.

20. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она характеризуется твердостью в диапазоне от 40 до 90 по Шору A, предпочтительно от 55 до 85 по Шору A, и/или пределом прочности при растяжении > 5 МПа, предпочтительно > 7 МПа, и/или объемом изнашивания < 400 $мм^3$, предпочтительно < 300 $мм^3$, и/или плотностью < 1,4 $г/см^3$, предпочтительно < 1,3 $г/см^3$, и/или числом MARHE (ISO 5660-1) < 90 $кВт/м^2$, в частности < 60 $кВт/м^2$, и удовлетворяет стандарту EN 45545-2.

21. Способ производства композиции по любому из предшествующих пунктов, при котором

- сначала смешивают полимерный компонент (компоненты), сшиватели, антипирен (антипирены) и в надлежащем случае дополнительные добавки и вспомогательные вещества для того, чтобы получить гомогенную смесь при одновременном избегании сшивания и/или вулканизации,

- после этого следует стадия профилирования,

- а затем, не ранее, чем во время или по окончании профилирования, в частности после завершенного профилирования, выполняют вулканизацию в виде статической нединамической вулканизации при одновременном избегании сдвигового напряжения.

22. Способ по п. 21, отличающийся тем, что получение смеси до профилирования проводят при температуре и в течение периода времени, которые не являются критическими для преждевременной вулканизации, в частности при температуре, составляющей, самое большее, 125°C, предпочтительно находящейся в диапазоне от 50 до, самое большее, 110°C, и/или тем, что во время смешивания смесь или полимерный компонент (компоненты) присутствуют в размягченном состоянии.

23. Способ по п. 21 или 22, отличающийся тем, что профилирование проводят при температуре и в течение периода времени, которые не являются критическими для преждевременной вулканизации, в частности, при температуре, составляющей, самое большее, 130°C, в частности, находящейся в диапазоне от 70 до 100°C.

24. Способ по любому из пп. 21-23, отличающийся тем, что вулканизация протекает при температуре, составляющей, самое большее, 240°C, в частности, находящейся в диапазоне от 160 до 180°C, предпочтительно при повышенной температуре по отношению к смешиванию и/или профилированию, в частности, под давлением в диапазоне от 100 до 200 бар.

25. Композиция по любому из пп. 1-20, получаемая при использовании способа по любому из пп. 21-24.

26. Огнестойкое изделие, содержащее или состоящее из композиции по любому из предшествующих пунктов.

27. Эластичный пламезамедляющий композитный элемент, подходящий для использования при демпфировании колебаний и при амортизации, содержащий тело основы, в частности, изготовленное из каучука, которое снабжено по меньшей мере одним покрытием, полученным из композиции по любому из предшествующих пунктов, по меньшей мере, частично или в некоторых секциях на его внешней поверхности, при необходимости по всей его внешней поверхности.

28. Композитный элемент по п. 27, который представляет собой элемент, выбранный из группы, состоящей из пружинного элемента, демпфирующего элемента, уплотнительной прокладки, шланга, мата, формованной детали, защитного покрытия и/или в качестве эластомерного профиля.

29. Применение изделия по п. 26 в качестве изделия для демпфирования колебаний и амортизации, выбранного из пружинного элемента, демпфирующего элемента, уплотнительной прокладки, шланга, мата, формованной детали, защитного покрытия и/или в качестве эластомерного профиля.