



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101989900093657 |
| Data Deposito | 07/12/1989 |
| Data Pubblicazione | 07/06/1991 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Priorità | 8828690.1 |
| Nazione Priorità | GB |
| Data Deposito Priorità | |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Priorità | 8902940.9 |
| Nazione Priorità | GB |
| Data Deposito Priorità | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C | 08 | G | | |
| H | 01 | B | | |

Titolo

POLISILOSSANI A BASSA VISCOSITA' DI SCARSA INFIAMMABILITA'.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Polisilossani a bassa viscosità di scarsa infiammabilità"

di: DOW CORNING LIMITED, nazionalità britannica, Inveresk House, 1 Aldwych, London WC2R OHF (Gran Bretagna)

MS-P490/ITALY

Inventore designato: Linda Susan Borrowman

Depositata il: 7 Dicembre 1989

68081 A-89

*** ***

RIASSUNTO

Composizione liquida comprendente un polidiorganosilossano avente almeno una unità $\text{ArR}(\text{R}')\text{SiO}_{\frac{m}{3-m}}$ in cui ogni Ar rappresenta un gruppo aromatico sostituito 2 o non sostituito oppure cicloalifatico insaturo, ogni R rappresenta un gruppo idrocarburico alifatico bivalente, ogni R' rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente e " m " ha un valore di 1 oppure 2.

Le composizioni hanno una viscosità, a 25°C, inferiore a 40 mm^2/s ed un punto di infiammabilità superiore a 200°C e sono utili come liquidi isolanti nei cavi per alta tensione.

*** ***

La presente invenzione concerne i polisilossani di bassa viscosità aventi bassa infiammabilità.

Sono disponibili numerosi materiali siliconici, che hanno un punto di infiammabilità relativamente alto, ma CE.

PA/ps

è stato difficile provvedere siliconi che anche fluiscano con molta facilità ad una molteplicità di temperature, cioè che abbiano una bassa viscosità e che siano adatti per l'impiego in applicazioni elettriche.

Con l'espressione "punto di infiammabilità" di un fluido, ove qui impiegata, si intende la temperatura alla quale una piccola fiamma posta sul liquido dà origine ad una fiammata che si estingue spontaneamente. Con l'espressione "punto di accensione" di un fluido, ove qui impiegata, si intende la temperatura alla quale la combustione dei vapori emessi dal fluido sotto l'azione di una piccola fiamma applicata alla sua superficie dura almeno cinque minuti. I fluidi che hanno un punto di infiammabilità elevato ed una bassa viscosità sono richiesti, ad esempio, nei cavi elettrici, che devono essere usati in ambienti ove il rischio di incendio deve essere ridotto al minimo. Ad esempio, in certi cavi per alta tensione, i conduttori elettrici sono isolati con pellicola plastica o carta che può essere impregnata con un liquido isolante in cui vi è un additivo per assorbire i gas generati durante l'applicazione di tensioni elevate. Tali cavi possono essere di lunghezza considerevole, ad esempio più chilometri e sono descritti nelle descrizioni di brevetto britannico 2.120.273 e 2.140.965.

Il liquido isolante si richiede abbia diverse proprietà

allo scopo di essere adatto per gli scopi a cui è destinato
ivi inclusi appropriata scorrevolezza, isolamento elettrico
e trasferimento termico, tutti sotto una varietà di condizio-
ni di temperatura, e caratteristiche di resistenza alla
fiamma. La combinazione di proprietà richiesta non è facil-
mente raggiunta e vi sono pochi liquidi usati per lo scopo.
Quelli che sono usati hanno inconvenienti di uno o , altro
tipo. I fluidi polidimetsilossanici, ad esempio, sono
considerati materiali eccellenti sotto il profilo delle
loro proprietà di resistenza alla fiamma, del loro basso
punto di congelamento, della loro viscosità costante entro
un ampio intervallo di temperatura e buone proprietà dielet-
triche. Tuttavia, la viscosità dei polidimetsilossani
opportunamente ignifughi comunemente disponibili per questo
scopo tende ad essere piuttosto alta, cioè dell'ordine di
50 mm²/sec. e, inoltre, essi possono emettere gas in appli-
cazioni di alta tensione. I gas possono anche essere emessi
da altre sorgenti durante le applicazioni a; alta tensione,
ad esempio come risultato della degradazione della pellicola
o della carta impregnate. Di conseguenza, è desiderabile
provvedere un liquido che abbia la capacità di assorbire
i gas durante le applicazioni ad alta tensione. I liquidi
polidimetsilossanici si ritiene abbiano scarsa capacità
di assorbire i gas in un campo elettrico e sono state effet-
tuate proposte per migliorare le proprietà di assorbimento

dei gas mediante incorporazione di additivi nel polidimetilsilossano. Ad esempio, nella descrizione di brevetto britannico 2.120.273 è descritto un cavo elettrico contenente una composizione liquida isolante comprendente una miscela di certi polidimethylsilossani e quantità minori di selezionati composti aromatici, quali esemplificati dall'isopropil-difenile. Queste composizioni sono soddisfacenti sotto molti aspetti, ma il loro punto di infiammabilità ed il loro punto di accensione sono influenzati dal materiale organico e sono inferiori a quanto desiderato.

Uno scopo della presente invenzione è di provvedere un liquido isolante perfezionato adatto per l'impiego nei cavi elettrici per alta tensione. Di conseguenza, la presente invenzione provvede, in uno dei suoi aspetti, una composizione liquida comprendente un polidiorganosilossano avente almeno un'unità silossanica della formula generale (i) $ArR(R')_m SiO_{\frac{2}{(3-m)}}$, la, o qualsiasi, rimanente unità silossanica essendo 2 della formula generale (ii) $R' SiO_{\frac{2}{(4-n)}}$ in cui ogni Ar rappresenta un gruppo aromatico monovalente sostituito o non sostituito oppure ciclo-alifatico insaturo, ogni R rappresenta un gruppo idrocarburico alifatico bivalente, ogni R' rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente, m ha un valore di 1 oppure 2, n ha un valore 0, 1, 2 o 3, la composizione avendo una viscosità, a 25°C, inferiore a 40 $mm^2/sec.$ ed un punto di infiammabilità superiore a

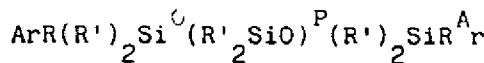
200°C.

Le composizioni liquide secondo l'invenzione possono consistere di un polidiorganosilossano quale specificato nell'ultimo paragrafo precedente (in quanto segue designato il polidiorganosilossano principale) oppure può comprendere un polidiorganosilossano principale in miscela con altri polidiorganosilossani privi di unità (i) o altri additivi, quali quelli classici nella tecnica degli isolanti per cavi elettrici. Nei casi in cui detto polidiorganosilossano è usato in miscela con uno o più altri polidiorganosilossani, gli altri polidiorganosilossani possono essere, ad esempio, polidimetilsilossani o fenilmetilsilossani ad estremità bloccate con unità triorganosilossi quali unità trimetilsilossi e fenildimetilsilossi. Tali polidiorganosilossani supplementari possono essere usati in qualsiasi quantità desiderata, purché le caratteristiche di viscosità e di punto di infiammabilità della composizioni siano quali qui precedentemente specificate.

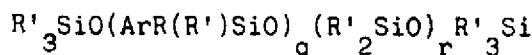
I polidiorganosilossani principali comprendenti unità (i) e (ii) quali summenzionate per l'impiego in funzione di, od in, una composizione secondo l'invenzione sono scelti in modo che il tipo e la proporzione delle unità (i) e (ii) siano tali che il polidiorganosilossano abbia le caratteristiche di punto di infiammabilità e di viscosità desiderate. Le unità (i) possono essere unità terminali ($m = 2$)

oppure lungo la catena polimerica ($m = 1$) e sono preferibilmente unità terminali del polidiorganosilossano. Sarà evidente che le unità (ii) possono corrispondentemente essere unità terminali oppure unità di catena. Le composizioni preferite hanno una viscosità situata nell'intervallo compreso tra 5 e 30 mm^2/s , preferibilmente tra circa 15 e 22 mm^2/s a 25°C ed un punto di infiammabilità superiore a 250°C.

La presenza del gruppo Ar è necessaria per ottenere il desiderato assorbimento di gas, per questo scopo almeno uno e preferibilmente due o più gruppi Ar essendo presenti nel polidiorganosilossano principale. Il gruppo Ar può essere un qualsiasi gruppo aromatico o cicloalifatico insaturo e può avere, se si desidera, sostituenti alifatici, ad esempio fenile, cicloesile, naftile ed antracile. La richiedente preferisce che i gruppi Ar siano gruppi fenile. Il gruppo R serve per legare il gruppo Ar all'atomo di silicio e può essere un qualsiasi appropriato legame alchilenico, ad esempio uno dei gruppi $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Il gruppo R', che può essere lo stesso o differente in ognuna delle unità (i) e (ii) può essere un qualsiasi gruppo idrocarburico monovalente, ad esempio metile, propile, butile, vinile, fenile e può essere sostituito o non sostituito. Preferibilmente, almeno 80% dei gruppi R sono gruppi metile. I polidiorganosilossani adatti comprendono quelli aventi la formula generale media



in cui q ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 0 e circa 50, preferibilmente nell'intervallo compreso tra 5 e 25, in modo maggiormente preferibile q = circa 10; e quelli aventi la formula generale media



ove q ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 2 e circa 40 e r ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 0 e circa 40, specialmente quelli in cui Ar rappresenta $\text{C}_{6,5}\text{H}_5$, R rappresenta $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ e R' rappresenta CH_3 , ad esempio, q = circa 5, r = circa 10.

I polidiorganosilossani principali possono essere preparati mediante reazione di silossani aventi atomi di idrogeno legati al silicio, con materiali ArR'' , in cui R'' è un gruppo insaturo alifatico corrispondente al gruppo R, con oppure senza successiva equilibratura del prodotto di reazione con silossani aventi unità $\text{R}'_n \text{SiO}_{\frac{4-n}{2}}$ in presenza di un catalizzatore di equilibratura, ad esempio un acido solfonico. Ad esempio, il disilossano può essere preparato mediante una reazione di addizione tra un appropriato tetra-alchil-disilossano $(\text{HSi}(\text{R}')_2\text{OSi}(\text{R}'_2)\text{H})$ ed un composto aromatico ArR'' , ove R'' è un gruppo alifatico insaturo legato al gruppo Ar. Questo può poi essere sottoposto ad una reazione di equilibratura con polidiorganosilossani ciclici o lineari in proporzioni che provvedono il polidiorganosilos-

sano di viscosità desiderata. Le proporzioni sono opportunamente disposte in modo che p abbia un valore di circa 10. I composti ArR" aromatici e cicloalifatici appropriati comprendono α -metil-stirene, 1-(3-butenil)-cicloesene, 2-vinil-naftalene e 9-vinil-antracene. Nella preparazione dei polidiorganosilossani principali per l'impiego secondo la presente invenzione, è desiderabile purificare i polidiorganosilossani, ad esempio mediante eliminazione dei materiali volatili, per assicurare che il punto di infiammabilità sia quanto più alto possibile.

Le composizioni fluide secondo l'invenzione trovano impiego nelle applicazioni elettriche, in cui si desiderano flusso estremamente buono, penetrabilità e punto di infiammabilità elevato, ad esempio nei cavi elettrici per alta tensione come detto in precedenza. Esse possono essere introdotte rapidamente nell'interno del cavo e pompati od altrimenti condotte attraverso di esso come desiderato e sono in grado di servire, tra l'altro, come fluidi di trasferimento di calore aventi proprietà di isolamento elettrico e bassa infiammabilità e sono capaci di assorbire i gas generati durante l'impiego del cavo.

Segue ora una descrizione particolareggiata di un polidiorganosilossano di esempio, adatto per l'impiego in funzione di, oppure in, una composizione liquida secondo l'invenzione. Tutte le parti indicate sono parti in peso

a meno che diversamente specificato.

Il polidiorganosilossano di esempio viene preparato nel modo seguente. 390 parti di α -metil-stirene ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$) vengono scaldate in atmosfera di azoto fino a 100°C. Si aggiungono 0,77 parti di catalizzatore acido cloroplatinico e la temperatura viene aumentata a 160°C, dopo di che si aggiungono lentamente 201,5 parti di tetrametildisilossano ($\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$). Dopo completamento della reazione, il prodotto $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ viene separato mediante distillazione. 388,5 parti di questo prodotto e 740 parti di polidimetilsilossani ciclici secchi vengono scaldate a 60°C, si aggiungono 1,0 parti di acqua e 1,12 parti di acido trifluorometilsolfonico e si scalda la miscela a 70°C. Dopo la reazione, il catalizzatore viene neutralizzato con bicarbonato di sodio ed il prodotto separato mediante filtrazione, privato delle sostanze volatili a pressione ridotta ed ulteriormente devolatilizzato su un evaporatore a pellicola modellata.

Il prodotto

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ risulta avere una viscosità, a 25°C, di $20,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ misurata impiegando un tubo di Ubbelohde, cioè un valore medio di "m" = 10, un basso fattore di dissipazione, un punto di infiammabilità ed un punto di accensione, misurati impiegando la tecnica in capsula aperta di Cleveland, rispettivamente

di 254°C e 299°C.

RIVENDICAZIONI

1. - Composizione liquida comprendente un polidiorganosilossano avente almeno una unità silossanica della formula generale (i) $ArR(R')_m SiO_{(3-m)}$, la, o qualsiasi, unità silossanica rimanente essendo della formula generale (ii) $R'_{n} SiO_{(4-n)}$ ove ogni Ar rappresenta un gruppo aromatico monovalente sostituito o non sostituito oppure cicloalifatico insaturo, ogni R rappresenta un gruppo idrocarburico alifatico bivalente, ogni R' rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente, m ha un valore 1 oppure 2, n ha un valore 0, 1, 2 o 3, la composizione avendo una viscosità, a 25°C, inferiore a $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ ed un punto di infiammabilità superiore a 200°C.

2. - Composizione liquida secondo la rivendicazione 1, comprendente anche un polidiorganosilossano a terminazione triorganosilossi, scelto tra polidimetilsilossani e polimethylfenilsilossani.

3. - Composizione liquida secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii) ha una viscosità situata nell'intervallo compreso tra 5 e $30 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 25°C ed un punto di infiammabilità superiore a 250°C.

4. - Composizione liquida secondo la rivendicazione 3, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii)

di 254°C e 299°C.

RIVENDICAZIONI

1. - Composizione liquida comprendente un polidiorganosilossano avente almeno una unità silossanica della formula generale (i) $ArR(R')_m SiO_{(3-m)}$, la, o qualsiasi, unità silossanica rimanente essendo della formula generale (ii) $R'_{n} SiO_{(4-n)}$ ove ogni Ar rappresenta un gruppo aromatico monovalente sostituito o non sostituito oppure cicloalifatico insaturo, ogni R rappresenta un gruppo idrocarburico alifatico bivalente, ogni R' rappresenta un gruppo idrocarburico monovalente, m ha un valore 1 oppure 2, n ha un valore 0, 1, 2 o 3, la composizione avendo una viscosità, a 25°C, inferiore a $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ ed un punto di infiammabilità superiore a 200°C.

2. - Composizione liquida secondo la rivendicazione 1, comprendente anche un polidiorganosilossano a terminazione triorganosilossi, scelto tra polidimetilsilossani e polimethylfenilsilossani.

3. - Composizione liquida secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii) ha una viscosità situata nell'intervallo compreso tra 5 e $30 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 25°C ed un punto di infiammabilità superiore a 250°C.

4. - Composizione liquida secondo la rivendicazione 3, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii)

ha una viscosità situata nell'intervallo compreso tra 15 e 22 mm²/s a 25°C.

5. - Composizione liquida secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui ogni gruppo Ar è un gruppo fenile.

6. - Composizione liquida secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui ogni gruppo R è un gruppo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$ oppure $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

7. - Composizione liquida secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui almeno 80% dei gruppi R' sono gruppi metile.

8. - Composizione liquida secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii) ha la formula generale media $\text{ArR}(\text{R}')_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_p(\text{R}')_2\text{SiRAr}$, in cui p ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 5 e 25.

9. - Composizione liquida secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polidiorganosilossano avente unità (i) e (ii) ha la formula generale media $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{ArR}(\text{R}')\text{SiO})_q(\text{R}'_2\text{SiO})_r\text{R}'_3\text{Si}$, in cui q ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 2 e circa 40, r ha un valore situato nell'intervallo compreso tra 0 e circa 40.

10. - Cavo elettrico per alta tensione contenente una composizione liquida secondo una qualsiasi delle riven-

dicazioni precedenti.

Per incarico
Ing. Paolo RAMBELLI
N. Iscriz. ALDO 436
(In proprio e per gli altri)