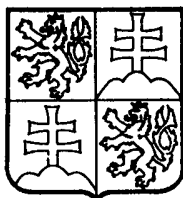


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 02214-91.F

(13) A3

5(51) H 01 B 3/46

(22) 17.07.91

(32) 19.07.90

(31) 90/9009472

(33) FR

(40) 19.02.92

(71) RHONE-POULENC CHIMIE, Courbevoie Cedex, FR

(72) Ariagno Daniel, Craponne, FR
Barruel Pierre, Tassin de la Demi-Lune, FR
Viale Alain, Luginay, FR

(54) Směsi vulkanizovatelné za tepla na silikonové elastomery

(57) Jsou popsány směsi vulkanizovatelné za tepla na silikonové elastomery použitelné zejména na elektrické dráty a kabely, které obsahují alespoň a) polydiorganosiloxanový polymer, b) stuhující plnivo, c) organický peroxid, d) slídku, e) oxid zinečnatý. Dále je popsán pevný substrát opatřený povlakem směsi uvedené shora.

PV 2214 - 91
ZVER

- 1 -

PŘÍL.	PRO VYNÁLEZY A OBJEKTY	ÚŘAD PRŮMYSLU A OBCHODU	033805	EL
			17. VII. 1991	odst.

Směsi vulkanizovatelné za tepla na silikonové elastomery

Oblast techniky

Vynález se týká směsí vulkanizovatelných za tepla na silikonové elastomery, to znamená směsí vulkanizovatelných při teplotách obvykle v rozmezí 100 až 250 °C.

Směsi podle vynálezu jsou zvláště výhodné pro ochranu elektrických obvodů proti ohni a zejména pak pro ochranu elektrických drátů nebo kabelů nebo skleněných vláken proti ohni tak, aby tyto elektrické dráty nebo kabely nebo skleněná vlákna mohly pokračovat v plnění své funkce v případě požáru.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je získat směsi vulkanizovatelné za tepla na silikonové elastomery o dobré ohebnosti (dobrém poměrném prodloužení, například vyšším než nebo rovným 180 %) a dobré odolnosti proti šíření plamene, které by se při teplotách vyšších než 500 °C přeměnily na izolační a soudržný popel o vynikající rozměrové stálosti, vynikající mechanické odolnosti, vynikající elektroizolační schopnosti a vynikající odolnosti vůči tepelným a mechanickým nárazům.

Tohoto cíle se dosahuje směsmi vulkanizovatelnými za tepla na silikonové elastomery použitelnými zejména na elektrické dráty a kabely, které jsou předmětem vynálezu. Směsi podle vynálezu obsahují alespoň:

- a) polydiorganosiloxanový polymer,
- b) ztužující plnivo,
- c) organický peroxid,
- d) slídu,
- e) oxid zinečnatý.

Dalším předmětem vynálezu je libovolný pevný substrát (například elektrický obvod, elektrické dráty nebo kabely), na který byla směs podle vynálezu navulkanizována jako silikonový elastomer, jakož i tento substrát opatřený povlakem elastomeru po jeho zahřátí na teploty vyšší než 500°C .

Bylo nyní totiž zjištěno, že směsi podle vynálezu umožňují díky synergii mezi slídou a oxidem zinečnatým získat elastomery o dobrých mechanických vlastnostech, zejména dobřím poměrném prodloužení při přetržení (nejméně 180 %), které se při teplotách vyšších než 500°C mění na izolační a soudržnou látku shora uvedených vlastností.

Pokud by se ve směsích použilo pouze slídy, popel získaný zahřátím elastomeru na teploty vyšší než 500°C by se účinkem tepelných nebo mechanických nárazů rozpadl, kdežto kdyby se použil pouze oxid zinečnatý, byl by získaný popel křehký (působením tepelných a mechanických nárazů by se objevily praskliny).

Směsi podle vynálezu tedy obsahují nejméně a) polydiorganosiloxanový polymer a), obsahující 0 až 4 % hmotnostní, s výhodou 0,01 až 3 % hmotnostní vinylové skupiny. Pokud tyto polydiorganosiloxanové polymery a) mají při 25°C viskozitu v rozmezí 50 000 a 1 000 000 mPa.s, nazývají se oleje. Jejich viskozita však může být vyšší než 1 000 000 mPa.s a pak se nazývají pryskyřice. Ve směsích podle vynálezu mohou být polydiorganosiloxanové polymery ve formě olejů, pryskyřic nebo jejich směsí. Polydiorganosiloxanové polymery jsou lineární polymery, jejichž diorganopolysiloxanový řetězec je tvořen výhradně jednotkami obecného vzorce R_2SiO . Tento řetězec je na každém konci blokován jednotkou obecného vzorce $\text{R}_3\text{Si}_{0,5}$ nebo skupinou OR' . V těchto obecných vzorcích symboly R jsou stejné nebo rozdílné a představují zbytky jednovazných uhlovodíků, jako alkylové skupiny, například methyl,

ethyl, propyl, oktyl, oktadecyl atd....., arylové skupiny, například fenyl, tolyl, xylyl atd....., aralkylové skupiny jako benzyl, fenylethyl atd....., cykloalkylové a cykloalkenylové skupiny jako cyklohexyl, cykloheptyl, cyklohexenyl atd....., alkenylové skupiny, například vinyl, allyl atd....., alkarylové skupiny, kyanoalkylové skupiny, jako kyanoethyl atd..., halogenalkylové skupiny, halogenalkenylové skupiny a halogenarylové skupiny, jako chlormethyl, 3,3,3-trifluorpropyl, chlorfenyl, dibromfenyl a trifluormethylfenyl,

symbol R' představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo beta-methoxyethylovou skupinu.

S výhodou nejméně 60 % skupin R představuje methylové skupiny. Není však vyloučena přítomnost malých množství jiných jednotek než R_2SiO , například jednotek vzorce $RSiO_{1,5}$ nebo/a SiO_2 v množství nejvýše 2 % vzhledem k počtu jednotek R_2SiO podél diorganopolysiloxanového řetězce.

Jako konkrétní příklady jednotek obecných vzorců R_2SiO a $R_3SiO_{0,5}$ a skupin obecného vzorce OR' lze jmenovat jednotky a skupiny obecných vzorců:

$(CH_3)_2SiO$, $CH_3(CH_2=CH)SiO$, $CH_3(C_6H_5)SiO$, $(C_6H_5)_2SiO$,
 $CH_3(C_2H_5)SiO$, $(CH_3CH_2CH_2)CH_3SiO$, $CH_3(n-C_3H_7)SiO$,
 $(CH_3)_3SiO_{0,5}$, $(CH_3)_2CH_2=CHSiO_{0,5}$, $CH_3(C_6H_5)_2SiO_{0,5}$,
 $(CH_3)(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{0,5}$
 OH , $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-O-n-C_3H_7$, $-O-iso-C_3H_7$, $-O-n-C_4H_9$,
 $-OCH_2CH_2OCH_3$

Tyto oleje a pryskyřice jsou dostupné na trhu od výrobců silikonů nebo je lze vyrobit známými postupy.

Jako ztužujícího plniva b) je většinou použito ztužujícího plniva na bázi oxidu křemičitého. Plniva tohoto typu se vyznačují velmi malou velikostí částic a vysokým poměrem specifického povrchu k hmotnosti, obvykle v rozmezí přibližně od $50 \text{ m}^2/\text{g}$ do $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Oxidy křemičité tohoto druhu jsou dostupné na trhu a jsou jseu dobře známé v oboru výroby silikonových kaučuků. Tyto oxidy křemičité je možno připravit pyrogenní cestou (tak zvané pyrogenní oxidy křemičité) nebo mokrou cestou (vysrážené oxidy křemičité) a mohou být upravené nebo neupravené. Chemická povaha a způsob přípravy oxidu křemičitého nejsou rozhodující pro účely tohoto vynálezu, pokud oxid křemičitý je schopen v konečném elastomeru plnit svou ztužující funkci. S výhodou je jako ztužujícího plniva použito pyrogenního oxidu křemičitého. Množství složky b) použité ve směsích podle vynálezu se může pohybovat poměrně v širokých mezích, a to přibližně od 5 do 100, s výhodou od 10 do 65 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních polydiorganosiloxanu a).

Organický peroxid tvořící složku c) může být libovolný organický peroxid, který působí jako vulkanizační činidlo na směsi vytvářející silikonové elastomery. Může to být kterýkoliv z peroxidů nebo peresterů, o němž je známo, že se používá do silikonových elastomerů, například di-terc.butylperoxid, benzoylperoxid, terc.butylperacetát, dikumylperoxid a 2,5-dimethylhexan-2,5-diperbenzoát. Volba peroxidu bude v praxi záviset od způsobu použitého k vytvrzování elastomeru. Ve většině případů, zejména pokud se izolační materiál aplikuje vytlačováním jako je tomu v případě výroby kabelů nebo drátů, použije se peroxid, který je aktivní bez použití tlaku, například monochlorbenzoylperoxid nebo 2,4-dichlorbenzoylperoxid. Organický peroxid se použije v množství obvyklém pro vulkanizaci silikonových kaučuků, které bývá v rozmezí přibližně od 0,1 do 7,5 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních polydiorganosiloxanů.

Velikost částic slídy, která tvoří složku d) směsí podle vynálezu, není zcela rozhodující, pokud jsou částice slídy dostatečně malé, aby se mohlo dosáhnout stejnoměrné disperze složek směsi. Vhodná forma slídy je prášková slída nebo slídová moučka. Množství slídy inkorporované do směsí závisí od vlastností požadovaných na vytvrzeném elastomeru. Je třeba inkorporovat méně než 40 hmotnostních dílů slídy na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanu a).

Směsi podle vynálezu obsahují 0,5 až 39,8 hmotnostních dílů slídy a s výhodou 1,5 až 15 hmotnostních dílů slídy na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanu a).

Oxid zinečnatý, který tvoří složku a) směsí podle vynálezu, je bílý nebo slabě nažloutlý prášek. Směsi podle vynálezu obsahují 0,2 až 10 hmotnostních dílů, s výhodou 0,5 až 5 hmotnostních dílů oxidu křemičitého na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanu a). Na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanového polymeru součet slídy a oxidu křemičitého nepřesahuje 40 hmotnostních dílů.

Kromě shora uvedených složek mohou směsi podle vynálezu obsahovat další přísady, jako například platinu nebo sloučeniny nebo komplexy platiny, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid nebo hydroxid ceru, oxid železa, oxid vápenatý nebo oxid hořečnatý.

Směsi podle vynálezu mohou mimo to obsahovat produkty tak zvané "antistrukturní", jako například oleje o viskozitě nižší než 1 000 mPa.s při 25 °C a blokované hydroxylovými skupinami na každém konci svého řetězce. Tyto antistrukturní produkty se používají v množství od 0 do 12 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů pryskyřice a).

Směsi podle vynálezu mohou obsahovat polysiloxanové pryskyřice známé jako MQ, obsahující zejména jednotky $R^2_3SiO_{0,5}$ a

SiO_2 , kde R^2 představuje popřípadě halogenované jednovazné uhlovodíkové skupiny obsahující méně než 7 atomů uhlíku, přičemž poměr $\text{R}^2_3\text{SiO}_{0,5}$ k SiO_2 činí 0,5/1 až 1,2/1.

Dále mohou směsi podle vynálezu obsahovat polysiloxanové pryskyřice známé jako M'Q, které obsahují hlavně jednotky $\text{HR}^2_2\text{SiO}_{0,5}$ a SiO_2 , kde R^2 má shora uvedený význam, přičemž poměr $\text{HR}^2_2\text{SiO}_{0,5}$ k SiO_2 činí 0,5/1 až 10/1. Příprava těchto pryskyřic M'Q je popsána například v US patentu č. 2 857 356.

Příklady provedení vynálezu

Z následujících příkladů 1 až 5 je zřejmé, že směsi 1 až 3, které neobsahují oxid zinečnatý a slídu, neumožňují získat elastomery o žádaných vlastnostech, zatímco příklady 4 a 5, odpovídající směrám podle vynálezu, vedou k elastomerům s dobrou odolností vůči ohni a s dobrou soudržností popele.

Příklad 1 (bez ZnO a bez slídy)

V mísícím zařízení opatřeném lopatkami značky MEILI se mísí 2 hodiny 45 minut při teplotě místnosti 100 dílů hmotnostních polydimethylsiloxanové pryskyřice o viskozitě 20×10^6 mPa.s při 25 °C, která obsahuje 720 ppm methylvinylsiloxanové skupiny ve svém řetězci, 4 díly polydimethylsiloxanového oleje s koncovými hydroxylovými skupinami, o viskozitě 50 mPa.s, 1 díl pyrogenního TiO_2 , 35 dílů pyrogenního oxidu křemičitého o specifickém povrchu $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (dodávaného na trh firmou DEGUSSA pod označením AEROSIL 300), zpracovaného hexamethyldisilizací, 14 dílů pyrogenního oxidu křemičitého o specifickém povrchu $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (dodávaného na trh firmou DEGUSSA pod označením AEROSIL 150),

0,3 dílu Fe_3O_4 a
0,0008 dílu kyseliny chloroplatické.

Směs získaná shora se pak zpracuje na dvojválci a přidá se k ní 0,7 dílu 2,4-dichlorbenzoylperoxidu.

Získaná homogenní hmota se pak vulkanizuje 8 minut při teplotě 115°C v lisu umožňujícím získat tablety o průměru 8 mm (to znamená o povrchové ploše $0,5\text{ cm}^2$) a tloušťce (výšce) 2 mm.

Tyto tablety se pak zahřívají po dobu 1 hodiny 30 minut v peci na teplotu 850°C .

V dále uvedené tabulce č. 1 je popsáno, jaký mají vzhled tablety po ochlazení a jaký tlak je třeba vyvinout na povrch tablet, aby praskly. Tato měření se provádějí čidlem umožňujícím změřit sílu aplikovanou na povrch tablet.

V dále uvedené tabulce č. 2 je popsán stav popele získaného ze vzorků vulkanizovaných 8 minut při 115°C a podrobných přímému účinku plamene po dobu 12 sekund při 843°C podle testu JAR 25853 (b), přičemž JAR znamená JOINT AIRWORTHINESS REQUIREMENTS.

Příklad 2

Příklad je stejný jako příklad 1, ale směs obsahuje 5 hmotnostních dílů slídy. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2.

Příklad 3

Příklad je stejný jako příklad 1, ale směs obsahuje 5 dílů ZnO . Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2.

Příklad 4

Příklad je stejný jako příklad 1, ale směs obsahuje
2,5 dílů slídy +
2,5 dílů ZnO .

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2.

Příklad 5

Příklad je stejný jako příklad 1, ale směs obsahuje
5 dílů slídy +
2,5 dílů ZnO .

Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 1 a 2.

Tabulka č. 1

Pevnost v tlaku tablet po zpracování v peci při 850 °C po dobu 1 hodiny a 30 minut

Příklad 1 praskliny po ochlazení vzorků tablety prasknou při použití tlaku 2 Ncm⁻²

Příklad 2 " tablety prasknou při použití tlaku 3 Ncm⁻²

Příklad 3 soudržné tablety tablety prasknou při tlacích vyšších než 5 Ncm⁻²

Příklad 4 " "

Příklad 5 " "

Tabulka č. 2

Vzorky podrobené působení plamene po dobu
12 sekund při 843 °C testem JAR 25 853 (b)

Příklad 1	nesoudržný popel
Příklad 2	křehký popel
Příklad 3	tvrdý a křehký popel s tvorbou velkých a hlubokých trhlin po ochlazení
Příklad 4	soudržný popel odolávající tlaku 5 Ncm ⁻²
Příklad 5	" " "

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směsi vulkanizovatelné za tepla na silikonové elastomery použitelné zejména na elektrické dráty a kabely, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují alespoň

- a) polydiorganosiloxanový polymer,
- b) ztužující plnivo,
- c) organický peroxid,
- d) slídu,
- e) oxid zinečnatý.

2. Směsi podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanového polymeru a) obsahují

0,5 až 39,8 hmotnostních dílů slídy d),
0,2 až 10 hmotnostních dílů oxidu zinečnatého e),
příčemž součet těchto dvou složek d + e činí nejvýše 40 hmotnostních dílů.

3. Směsi podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že na 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanového polymeru a) obsahují

1,5 až 15 hmotnostních dílů slídy d),
0,5 až 5 hmotnostních dílů oxidu zinečnatého e).

4. Směsi podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že plnivo b) je pyrogenní oxid křemičitý.

5. Směsi podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polydiorganosiloxanový polymer a) je pryskyřice, jehož viskozita je vyšší než 1 000 000 mPa.s při 25 °C.

6. Směsi podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují alespoň

- a) 100 hmotnostních dílů polydiorganosiloxanové pryskyřice, jejíž viskozita při 25 °C je vyšší než 1 000 000 mPa.s,
- b) 5 až 100 hmotnostních dílů oxidu křemičitého, jehož specifický povrch BET je vyšší než 50 m²/g,
- c) 0,2 až 7,5 hmotnostních dílů organického peroxidu,
- d) 0,5 až 39,8 hmotnostních dílů slídy,
- e) 0,2 až 10 hmotnostních dílů oxidu zinečnatého.

7. Směsi podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že polydiorganosiloxanový polymer
a) je olej, jehož viskozita při 25 °C je v rozmezí od 50 000
do 1 000 000 mPa.s.

8. Pevný substrát opatřený povlakem směsi podle kteréhokoliv z předcházejících nároků.

9. Pevný substrát opatřený povlakem směsi podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8 a zahřátý na teplotu vyšší než 500 °C.

10. Pevný substrát podle kteréhokoliv z nároků 8 nebo 9 ve formě elektrického drátu nebo kabelu.

Z a s t u p u j e :