

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241760**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431029**

(22) Data zgłoszenia: **03.09.2019**

(51) Int.Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

H01B 3/47 (2006.01)

(54)

Mieszanka na niepalny silikonowy kompozyt ceramizujący

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.02.2020 BUP 04/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.12.2022 WUP 49/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO
W KIELCACH, Kielce, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI, Kielce, PL

PL 241760 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka na niepalny silikonowy kompozyt ceramizujący o właściwościach powłokowych i izolacyjnych, przeznaczony na osłony przewodów elektrycznych, na uszczelki, elementy powlekające i osłaniające oraz do produkcji elementów stosowanych w ośrodkach narażonych na wystąpienie pożaru.

Znane są silikonowe kompozyty ceramizujące składające się z silikonowej matrycy tworzącej fazę ciągłą oraz zespołu napełniaczy mineralnych (wzmacniających, niewzmacniających, topników, włókien) tworzących fazę rozproszoną. Dzięki obecności szklistych topników bądź odpowiednich napełniaczy w warunkach występowania ognia i/lub wysokiej temperatury tworzy się ciągła, ochronna faza ceramiczna, zabezpieczająca pokryte nią elementy przed efektami pożaru, jak promieniowanie cieplne, obecność gorących i żrących gazów, bodźce mechaniczne. Takie kompozyty ujawniono między innymi w czasopismach: *Journal of Materials Science* vol. 40 (2005) str. 5741, *Polymer Degradation and Stability* vol. 94 (2009), str. 465 i vol. 95 (2010), str. 1911 i vol. 96 (2011), str. 1562 i vol. 98 (2013) str. 2021, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* vol. 125 (2016) 1373 i vol. 130 (2017) str. 813, *Journal of Alloys and Compounds* vol. 678 (2016) 499 i vol. 706 (2017) 322, a także w opisach zgłoszeń patentowych: CN 101430954 A, GB 2460512 A, GB 2460513 A, WO 2009054995 A1, FR 2899905 A oraz w opisie patentowym US 6623864 B1.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL 228088 B1 znana jest mieszanka na silikonowy kompozyt ceramizujący zawierająca matrycę polimerową w postaci kauczuku silikonowego, zawierająca krzemionkę w ilości 10–50 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, wollastonit w ilości 10–100 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku, topnik w ilości 10–40 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku oraz wzmacniające włókno węglowe o średnicy 0,5–30 μm i długości 100–5000 μm w ilości 0,1–25 części wagowych. Jako substancję sieciującą zawiera nadtlenuk 2,4 dichlorobenzoilu w ilości 0,1–5 części wagowych na 100 części wagowych kauczuku. Z opisów patentowych US 7271341 B2 oraz US 2006040114 A1 znana jest mieszanka na kompozyt ceramizujący zawierająca matrycę polimerową w postaci kauczuku silikonowego, w której napełniacz wzmacniający stanowi włókno szklane.

Znane są kompozyty ceramizujące składające się z fazy rozproszonej, w postaci zespołu napełniaczy mineralnych (wzmacniających, topników, włókien) oraz fazy ciągłej w postaci polimerów organicznych. Takie kompozyty ujawniono między innymi w czasopismach: *Journal of Composite Materials* vol. 52 (2018) str. 2815, *High Temperature Materials and Processes* vol. 36 (2017) str. 963, *Advanced Composites Letters* vol. 27 (2018) str. 89 i vol. 19 (2010) 175, *Express Polymer Letters* vol. 4 (2010) 79, a także w opisie zgłoszenia patentowego PL 230241 B1.

Znana jest mieszanka na trudnopalny kompozyt ceramizujący, zawierająca matrycę polimerową w postaci kauczuku chloroprenowego, zawierająca napełniacz mineralny w postaci kaolinu, kaolinu kalcynowanego, miki, haloizytu bądź wollastonitu oraz topnika w postaci szkliwa niskotopliwego otrzymanego z zespołu tlenków sodu, baru, glinu, krzemu, boru, potasu, wapnia, litu, cyrkonu i magnezu.

Wpływ napełniacza bazaltowego na właściwości termomechaniczne kompozytów polimerowych ujawniono między innymi w czasopismach: *Composites Part B* vol. 125 (2017) str. 157 i vol. 164 (2019) str. 272, *Composites Structures* vol. 189 (2018) 394, *Materials and Design* vol. 60 (2014) 334.

Przedstawione rozwiązanie charakteryzuje się w stosunku do znanych mieszanek na silikonowy kompozyt ceramizujący tym, że kompozyty ceramizujące otrzymane sposobem według zgłaszanego wynalazku charakteryzują się niepalnością, brakiem toksycznych, gazowych halogenowych, produktów rozkładu termicznego oraz homogeniczną izolującą strukturą warstwy ceramicznej o lepszych właściwościach mechanicznych.

Mieszanka na niepalny silikonowy kompozyt ceramizujący, zawiera jako matrycę polimerową kauczuk silikonowy, fazę rozproszoną, w skład której wchodzi napełniacze wzmacniające w postaci krzemionki w ilości 5–50 części wagowych oraz węglanu wapnia w ilości 5–30 części wagowych, topników w postaci tlenków sodu, baru, glinu, cynku, boru w ilości 30–90 części wagowych oraz boranu cynku w ilości 10–40 części wagowych, o temperaturze mięknięcia 300–800°C, zawierająca ponadto substancję sieciującą, nadtlenuk dikumylu, w ilości 0,1–10 części wagowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako układ zmniejszający palność stosowany jest cyjanuran melaminy w ilości 10–60 części wagowych oraz napełniacz bazaltowy w ilości 10–50 części wagowych, w postaci włókna o rozmiarach 15–2000 μm korzystnie w postaci płatków bazaltowych o rozmiarach 0,1–1000 μm w ilości 10–50 części wagowych.

Zaletą wynalazku, dzięki zastosowaniu napelnacza bazaltowego, także w układzie synergicznym z cyjanuranem melaminy znacząco zwiększa się ognioodporność kompozytów ceramizujących. Kompozyty te nie ulegają zapłonowi przez okres czasu powyżej 10 minut, co według badań normatywnych pozwala kompozyty te zaliczyć do materiałów niepalnych. Zastosowanie napelnacza bazaltowego znacząco poprawia właściwości mechaniczne otrzymanej warstwy ceramicznej. Faza rozproszona w mieszance elastomerowej według wynalazku pozwala na wytworzenie jednorodnej, izolującej warstwy ceramicznej. Podczas tworzenia się warstwy ceramicznej brak jest toksycznych, halogenowych produktów rozkładu termicznego kompozytu, które w większości przypadków uniemożliwiają zastosowanie na skalę produkcyjną obecnie istniejących mieszanek na kompozyty ceramizujące.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przygotowano mieszanki zawierające w częściach wagowych

– kauczuk silikonowy	100 części,
– aktywator wulkanizacji w postaci nadtlenu dikumylu	2,5 części,
– krzemionka	22,5 części,
– węglan wapnia	22,5 części,
– szkliwo niskotopliwe o temperaturze mięknienia $T = 515^{\circ}\text{C}$ (13,7% Na_2O ; 2,0% BaO , 2,0% Al_2O_3 , 43,1% SiO_2 , 23,5% ZnO , 15,7% B_2O_3)	45 części,
– topnik w postaci boranu cynku o temperaturze mięknienia $T = 450^{\circ}\text{C}$	22,5 części,
– cyjanuran melaminy o temperaturze rozkładu $>T = 600^{\circ}\text{C}$	45 części,
– płatki bazaltowe o rozmiarach 100–1000 μm	15; 22,5; 30 części,
– włókno bazaltowe 0,2 x 0,2 x 0,2 mm	15; 22,5; 30 części.

Mieszanki zwulkanizowano w temperaturze 160°C w czasie 5 minut. W tabeli poniżej podano wartości parametrów mechanicznych kompozytów otrzymanych z powyższymi mieszankami przed obróbką cieplną, siłę potrzebną do rozkruszania tych kompozytów po obróbce cieplnej oraz wartości określonych parametrów uzyskanych metodą kalorymetrii stożkowej.

Skład mieszanek [w częściach wagowych]					
Kauczuk silikonowy	150	150	150	150	150
Nadtlenek dikumylu	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Krzemionka	22,5	45	22,5	22,5	22,5
Cyjanuran melaminy	45	45	45	45	45
Węglan wapnia	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Szkliwo niskotopliwe	45	45	45	45	45
Boran cynku	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Płatki bazaltowe	–	15	22,5	30	–
Włókno bazaltowe	–	–	–	–	30

Właściwości mechaniczne kompozytów przed obróbką cieplną					
Napężenie przy zerwaniu [MPa]	2,7±0,5	3,3±0,3	3,1±0,2	3,2±0,2	3,6±0,2
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	49±21	72±14	89±15	88±9	13±6
Siła potrzebna do rozkruszenia kompozytów po obróbce termicznej					
Ogrzewanie T=20-950 [°C]	645±155	710±130	898±263	1263±168	937±176
Ogrzewanie T=20-550 °C T=550-1000 [°C]	729±11	832±265	968±191	1016±265	1000±23
Kalorymetria stożkowa					
Czas do zapłonu t _i [s]	292	655	665	813	781
Szybkość wydzielania ciepła HRR [kW/m ²]	26,29	19,59	20,44	15,14	16,94
Maksymalna szybkość wydzielania ciepła HRR _{max} [kW/m ²]	53,28	47,16	42,44	34,10	37,18
Czas do osiągnięcia piku t _{HRRmax} [s]	400	735	795	945	925
Całkowite wydzielone ciepło THR [MJ/m ²]	13,3	6,6	6,3	4,9	6,1

Zastrzeżenie patentowe

1. Mieszanka na niepalny silikonowy kompozyt ceramizujący, zawiera jako matrycę polimerową kauczuk silikonowy, fazę rozproszoną, w skład której wchodzi wypełniacze wzmacniające w postaci krzemionki w ilości 5–50 części wagowych oraz węglanu wapnia w ilości 5–30 części wagowych, topników w postaci tlenków sodu, baru, glinu, cynku, boru w ilości 30–90 części wagowych oraz boranu cynku w ilości 10–40 części wagowych, o temperaturze mięknienia 300–800°C, zawierająca ponadto substancję sieciującą, nadtlenuk dikumylu, w ilości 0,1–10 części wagowych, **znamienna tym**, że jako układ zmniejszający palność stosowany jest cyjanuran melaminy w ilości 10–60 części wagowych oraz wypełniacz bazaltowy w ilości 10–50 części wagowych, w postaci włókna o rozmiarach 15–2000 μm , korzystnie w postaci płatków bazaltowych o rozmiarach 0,1–1000 μm w ilości 10–50 części wagowych.