



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 264**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

H01B 3/46 (2006.01)

H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07871836 .8**

96 Fecha de presentación : **12.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099848**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Composiciones poliorganosiloxanos vulcanizables en caliente utilizables particularmente para la fabricación de hilos o cables eléctricos.**

30 Prioridad: **14.12.2006 FR 06 10905**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2011

73 Titular/es: **BLUESTAR SILICONES FRANCE**
21 avenue Georges Pompidou
69486 Lyon Cédex 03, FR

72 Inventor/es: **Georges, Catherine**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliorganosiloxanos vulcanizables en caliente utilizables particularmente para la fabricación de hilos o cables eléctricos.

La presente invención se refiere a composiciones poliorganosiloxanos vulcanizables en caliente en elastómeros de silicona, es decir vulcanizables a temperaturas de la materia generalmente comprendidas entre los 100° y los 200°C y que pueden según se necesite llegar hasta los 250°C.

La invención se refiere también a la utilización de estas composiciones para especialmente la realización por extrusión de las camisas o aislantes primarios que entran en la fabricación de hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego.

Por la expresión “hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego”, se entiende definir hilos o cables eléctricos que deben garantizar un comportamiento respecto al fuego de alta calidad en términos, al menos, de cohesión de las cenizas y de opacidad de los humos. Las características que deben presentar los hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego, son objeto de reglamentaciones legales en numerosos países y se han establecido normativas rigurosas.

Un cable eléctrico está constituido, según la técnica anterior conocida, por uno o varios monoconductor(es) (en general a base de Cu o de Al); cada uno de estos monoconductores está protegido por una camisa o aislante primario realizado con una o varias capa(s) concéntrica(s) a base de elastómero de silicona. Alrededor de esta camisa o de estas camisas (en el caso de un cable de varios monoconductores) está(n) previsto(s) uno o varios elemento(s) de relleno y/o uno o varios elemento(s) de refuerzo a base particularmente de fibras de vidrio y/o de fibras minerales. Luego se procede seguidamente al recubrimiento exterior que puede comprender uno o varios forro(s). En el caso de un cable eléctrico con varios monoconductores, el (o los) elemento (s) de relleno y/o el (o los) elemento(s) de refuerzo, que está(n) dispuesto(s) alrededor de los monoconductores (equipados cada uno de su aislante primario), constituye(n) una camisa común al conjunto de monoconductores. Aunque el elastómero de silicona que entra en la fabricación de los cables sea esencialmente el material constitutivo del (o de los) aislante(s) primario(s), puede estar presente también, en proporciones variables: en el (o los) elemento(s) de relleno y/o en el (o los) elemento(s) de refuerzo (que constituyen la camisa común en el caso de un cable con varios monoconductores); y/o en el (o los) forro(s) exterior(es).

El número de capa(s) concéntrica(s) a base de elastómero de silicona, que constituyen la camisa o aislante primario de cada monoconductor, y el espesor de pared de cada capa dependerá esencialmente de las exigencias impuestas para el mantenimiento del funcionamiento según las disposiciones de las normas. De forma general, es deseable obtener un funcionamiento similar mediante la utilización de una o dos capas presentando cada una, de forma apropiada, un espesor igual a al menos 0,5 mm y, de preferencia, a al menos 0,8 mm.

Una norma importante relacionada con los ensayos de comportamiento al fuego, que conviene cumplir, es la norma internacional CEI 1034, partes 1 y 2 (CEI es la abreviatura de la expresión: Comisión Electrotechnique Internationale), que se refiere a la medición de la opacidad de los humos desprendidos por cables eléctricos que se queman en condiciones definidas. En este ensayo, se mide la transmisión de luz en una pequeña sala de 27 m³ oscurecida por los humos producidos al quemar trozos de cables bajo la acción de una llama de alcohol instalada en condiciones definidas.

Las composiciones poliorganosiloxanos vulcanizables en caliente en elastómeros de silicona son ya muy ampliamente utilizadas en la fabricación de cables eléctricos y para la realización de accesorios de cables de energía, debido particularmente a sus excelentes propiedades dieléctricas, a su estabilidad térmica a las bajas y altas temperaturas, su resistencia a las condiciones atmosféricas o medio ambientales de utilización y su elasticidad.

Las mismas son en general reticuladas, en particular con la ayuda de un peróxido de reticulación. Hasta ahora, numerosos peróxidos utilizados no permiten la preparación de un cable por un procedimiento de extrusión o de coextrusión pues la temperatura para una operación de este tipo es a menudo del orden de los 100 a 120°C, produciendo así un termoendurecimiento precoz de la formulación. Algunos peróxidos orgánicos, en particular los aralquilperóxidos tal como por ejemplo el peróxido de dicumilo (el bis (1-metil-1-feniletilo) peróxido) permite realizar esta operación de extrusión o de coextrusión sin un termoendurecimiento precoz (“se dice de “grillage”(tostado)). Sin embargo, la utilización de un tipo de peróxido de esta clase presenta la desventaja de liberar por descomposición térmica del catalizador y en particular dentro del ámbito de temperaturas que interesan bajo el punto de vista industrial, productos gaseosos y muy volátiles que dan lugar a defectos de extrusión y porosidades en el elastómero de silicona reticulado alrededor del material conductor en la vulcanización en un “baño de sal”.

Las composiciones poliorganosiloxanos que comprenden aralquil-peróxidos y vulcanizables en caliente en elastómeros de siliconas propuestas hasta aquí para la industria del cable eléctrico no son totalmente satisfactorias particularmente en el plano de la preparación y de la realización de tales composiciones en un procedimiento de preparación de un cable por extrusión (o coextrusión) y vulcanización en un baño de sal.

Existe por consiguiente una necesidad importante en la industria del cable eléctrico de paliar estos problemas de porosidades en la realización de una composición de silicona vulcanizable en caliente y catalizada mediante aralquil-

ES 2 351 264 T3

peróxidos, tal como por ejemplo el peróxido de dicumilo, en un procedimiento de vulcanización que utiliza un baño de sal.

Un fin de la presente invención es la puesta a punto de composiciones poliorganosiloxanos vulcanizables en caliente que, presentando un buen comportamiento a la combustión, tengan buenas propiedades mecánicas en estado no recocido como el estado recocido que no presenten degradación en la preparación de un cable eléctrico después de la extrusión (o coextrusión con un polímero termoplástico) y vulcanización en un baño de sal. Por “degradación” se entienden defectos de extrusión y/o porosidades en el elastómero de silicona reticulado alrededor del material conductor.

Ahora se han encontrado, y es lo que constituye el primer objeto de la presente invención, composiciones poliorganosiloxano catalizadas mediante aralquil-peróxidos, tal como por ejemplo el peróxido de dicumilo y vulcanizables en caliente en elastómeros de siliconas, utilizables particularmente en el ámbito de la fabricación de hilos o cables eléctricos que no presentan ya los problemas de degradación en la preparación de un cable eléctrico por extrusión (o coextrusión con un polímero termoplástico) y vulcanización en un baño de sal.

Además estas composiciones proporcionan elastómeros de siliconas con buenas propiedades mecánicas y un buen comportamiento al fuego y a la opacidad de los humos.

Más precisamente, la presente invención, tomada en su primer objeto, se refiere a una composición poliorganosiloxano vulcanizable en caliente en elastómeros de silicona constituida por:

- 100 partes en peso de al menos una goma poliorganosiloxano (a);
- de 15 a 100 partes de carga(s) de refuerzo (b),
- de 0,2 a 8 partes de un peróxido orgánico aralquilo y de preferencia el peróxido de dicumilo,
- de 0,2 a 10 partes de óxido de zinc (d),
- de 0,1 a 15 partes de óxido de calcio (e),
- de 0 a 15 partes de aditivo(s) auxiliar(es) (f),
- de 0,0001 a 0,02 partes de ingrediente (g) expresado en peso de metal de platino (elemental) (o sea de 10 ppm a 200 ppm),
- de 10 a 100 partes de carga(s) de relleno (i), y
- de 0,5 a 10 partes de especie (s) (j) pertenecientes al grupo de la wollastonita.

Así las composiciones según la presente invención comprenden al menos un polímero poliorganosiloxano (a) que contiene de preferencia de 0 al 4%, y aún más preferentemente de 0,01 al 3%, en peso, de grupo vinilado. Cuando estos polímeros poliorganosiloxanos (a) tienen viscosidades a 25°C comprendidas entre 50.000 y 1.000.000 mPa.s, las mismas se denominan aceites, pero su viscosidad puede ser superior a 1.000.000 mPa.s y las mismas se denominan entonces gomas. En las composiciones según la presente invención, los polímeros poliorganosiloxanos pueden ser aceites o gomas o mezclas. Estos polímeros poliorganosiloxanos son polímeros lineales, cuya cadena diorganopolisiloxánica está constituida esencialmente por unidades de fórmula R_2SiO . Esta cadena se bloquea en cada extremo por una unidad de fórmula $R_3Si_{0,5}$ y/o un radical de fórmula OR' . En estas fórmulas:

- los símbolos R, idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarbonados monovalentes tales como radicales alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, octilo, octadecilo, etc..., radicales arilo, por ejemplo fenilo, toliilo, xililo, etc..., radicales aralquilo tales como bencilo, feniletilo, etc..., radicales cicloalquilo y cicloalqueniilo tales como radicales ciclohexilo, cicloheptilo, ciclohexenilo, etc..., radicales alqueniilo, por ejemplo radicales vinilo, alilo, etc..., radicales alcarilo, radicales cianoalquilo tales como un radical cianoetilo, etc..., radicales halogenoalquilo, halogenoalqueniilo y halogenoarilo, tales como radicales clorometilo 3,3,3-trifluoro propilo, clorofenilo, dibromofenilo, trifluorometilfenilo,
- el símbolo R' representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, el radical betametoxi-etilo.

De preferencia, al menos un 60% de los grupos R representan radicales metilo. La presencia, a lo largo de la cadena diorganopolisiloxánica, de pequeñas cantidades de unidades distintas de R_2SiO , por ejemplo de unidades de fórmula $RSiO_{1,5}$ y/o SiO_2 no se excluye sin embargo en la proporción de como máximo un 2% (expresando estos % el número de unidades T y/o Q por 100 átomos de silicio).

ES 2 351 264 T3

A título de ejemplos concretos de unidades de fórmulas R_2SiO y $R_3SiO_{0,5}$ y de radicales de fórmula OR' , pueden citarse los de fórmulas:

(CH₃)₂SiO, CH₃CH=CHSiO, CH₃(C₆H₅)SiO, (C₆H₅)₂SiO, CH₃(C₂H₅)SiO, (CH₃CH₂CH₂)CH₃SiO, CH₃(n.C₃H₇)SiO, (CH₃)₃SiO_{0,5}, (CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{0,5}, CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0,5}, CH₃(C₆H₅)(CH₂=CH)SiO_{0,5}, OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -O-n.C₃H₇, -O-iso.C₃H₇, -O-n.C₄H₉, -OCH₂CH₂OCH₃.

Estos aceites y gomas se comercializan por los fabricantes de silicona o pueden ser fabricados operando según técnicas ya conocidas.

La carga de refuerzo (b) consiste en sílice, alúmina o una mezcla de estas dos especies. A título de sílices utilizables, se consideran cargas caracterizadas por un fino tamaño de partículas a menudo inferior o igual a 0,1 μm y una relación elevada de la superficie específica al peso, generalmente comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 50 metros cuadrados por gramo a más de 300 metros cuadrados por gramo. Las sílices de este tipo son productos disponibles en el comercio y son bastante conocidas en la técnica de la fabricación de cauchos de silicona. Estas sílices pueden ser preparadas por vía pirogénica (sílices denominadas de combustión o de humo) o por procedimientos húmedos (sílices precipitadas) y pueden ser tratadas o no tratadas mediante compuestos organosilícicos habitualmente utilizados para este uso. La naturaleza química y el procedimiento de preparación no son importantes para los fines de la presente invención, con la condición de que la sílice sea capaz de ejercer una acción de refuerzo en el elastómero acabado. Bien entendido se puede utilizar también fracciones de diferentes sílices. A título de alúmina de refuerzo utilizable, se utiliza ventajosamente una alúmina altamente dispersable, dopada o no de forma conocida. Bien entendido, se pueden utilizar también fracciones de diferentes alúminas. Como ejemplos no limitativos de tales alúminas, se citarán las alúminas A 125, CR 125, D 65CR de la Sociedad BAÏKOWSKI. De preferencia, la carga de refuerzo utilizada es una sílice de combustión, tomada sola o en mezcla con la alúmina.

Para el peróxido orgánico aralquilo (c) puede así tratarse, por ejemplo, del peróxido de ditertiobutilo o del peróxido de dicumilo.

Según un modo preferencial el peróxido orgánico de aralquilo (c) es el peróxido de dicumilo.

La elección del peróxido orgánico de aralquilo (c) dependerá en la práctica del procedimiento utilizado para endurecer el elastómero.

El óxido de zinc que constituye el ingrediente (d) de las composiciones según la presente invención es un polvo blanco o ligeramente amarillento.

El platino, ingrediente (g), puede encontrarse: en forma de platino metálico (elemental); o en forma particularmente de ácido cloroplatínico (por ejemplo el ácido hexacloroplatínico H₂PtCl₆); o en forma de complejos del platino y de productos orgánicos: como particularmente los complejos del platino y de organosiloxanos vinilados (por ejemplo el complejo de Karstedt), los complejos tales como los de fórmula (PtCl₂, olefina)₂ y H(PtCl₃, olefina) donde la olefina representa el etileno, el propileno, el butileno, el ciclohexeno o el estireno, los complejos de cloruro de platino y de ciclopropano.

La carga de relleno (i) es lo más generalmente una sílice cristalina. Una carga de este tipo presenta a menudo un tamaño de partículas superior a 0,1 μm . Estas cargas (i) se representan más especialmente por el cuarzo triturado y las sílices de diatomeas. Bien entendido, se pueden utilizar también fraccionados de diferentes sílices cristalinas. De preferencia, la carga de relleno (i) es cuarzo triturado.

Las composiciones según la presente invención contienen también, a título de ingrediente obligatorio, al menos una especie mineral (j) perteneciente al grupo de la wollastonita. El grupo de la wollastonita comprende las especies minerales siguientes: el metasilicato de calcio (CaSiO₃) o wollastonita; el metasilicato mixto de calcio y de sodio (NaCa₂HSi₃O₉) o pectolita; y el metasilicato mixto de calcio y de manganeso [CaMn(SiO₃)₂] o bustamita. Bien entendido se puede utilizar una mezcla de estas diferentes especies. De preferencia, el ingrediente (j) utilizado es una wollastonita. La wollastonita existe bajo dos formas: la wollastonita propiamente dicha, que los químicos designan por α -CaSiO₃, que se encuentra corrientemente en estado natural; y la pseudo-wollastonita o β -CaSiO₃. De forma más preferencial, se utiliza la wollastonita α -CaSiO₃.

Además de los ingredientes obligatorios (a), (b), (c), (d), (e), (g), (i) y (j) especificados anteriormente, las composiciones según la presente invención pueden contener eventualmente además uno o varios aditivo(s) auxiliar(es) (f) tal (es) como particularmente: al menos un producto denominado "antiestructura" (f1); y/o al menos una resina polisiloxano (f2); y/o al menos un agente de estabilización (f3); y/o al menos un agente de copulación (f4); y/o al menos un pigmento (f5) para fabricar hilos y cables coloreados y/o al menos un compuesto a base de boro (f6).

Para la preparación de las composiciones según la invención, los diversos ingredientes se mezclan íntimamente por medio de dispositivos bien conocidos en la industria de los elastómeros de silicona, pudiendo el orden de incorporación ser cualquiera. No obstante, resulta ventajoso dispersar en un primer tiempo, en el (o los) poliorganosiloxano(s) (a), en el orden dado por ejemplo a continuación, los ingredientes constitutivos: posible(s) aditivo(s) (f3) y (f6), luego carga(s) de relleno (i), luego especie(s) del grupo de la wollastonita (j), luego óxido de zinc (d), luego ingrediente (g)

ES 2 351 264 T3

a base de Pt, luego posible(s) aditivo(s) (f1), (f2) y (f4), luego carga(s) de refuerzo (b) en varias veces; a esta mezcla se añade seguidamente la cantidad deseada de catalizador (c) y el posible aditivo (f5).

Además la invención, en un segundo objeto, se refiere a la utilización de las composiciones poliorganosiloxanos que acaban de describirse para la realización, particularmente, de las camisas o aislantes primarios de los monoconductores que entran en la constitución de los hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego.

La invención se refiere en un tercer objeto a un elastómero de silicona susceptible de ser obtenido por reticulación de una composición poliorganosiloxano vulcanizable en caliente según la invención y tal como se ha definido anteriormente.

En su último objeto, la invención se refiere a la utilización de una composición según la invención tal como se ha definido anteriormente para la realización de camisa o aislante primarios de monoconductor(es) que entran en la constitución de hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego, que consiste en realizar el depósito de la indicada composición alrededor de cada monoconductor, extrusionarlo o coextrusionarlo con un polímero termoplástico y luego en hacerlo reticular en elastómero de silicona en un baño de sal a una temperatura de materia que oscila entre los 100°C y los 200°C.

En el marco de tal utilización, el depósito de una composición según la invención alrededor de cada monoconductor puede realizarse según los procedimientos usuales, particularmente mediante procedimientos de extrusión. El depósito así obtenido se reticula seguidamente mediante calentamiento en un baño de sal para conducir a la formación del aislante primario en elastómero de silicona. El tiempo del calentamiento varía evidentemente con la temperatura de la materia. El mismo es generalmente del orden de algunos a varios minutos a 100°C - 120°C y de algunos segundos a 180 - 200°C. Es posible depositar varias capas conjuntamente con la ayuda de una extrusión en tándem equipada por ejemplo con un cabezal de escuadra o de una co-extrusión.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo A

1) *Ejemplo Comparativo A (solicitud de patente EP 1238014)*

En una artesa amasadera con brazo en forma de Z, se mezclan durante 2 horas a temperatura ambiente (23°C):

- 33,0 partes de un poliorganosiloxano a) que es un poli(dimetil)(metilvinil)siloxano bloqueado en cada uno de sus dos extremos por una unidad trimetilsiloxi, que contiene en la cadena 720 ppm de grupos Vi, con una viscosidad de 20 millones de mPa.s a 25°C;
- 67,0 partes de un poliorganosiloxano a) que es un polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus dos extremos por una unidad dimetilvinilsiloxi, que contiene 120 ppm de grupos Vi con una viscosidad de 20 millones de mPa.s a 25°C;
- 0,27 partes de óxido de calcio f3);
- 0,049 partes de octoato de hierro f3);
- 2,96 partes de Ce(OH)₄ f3);
- 79,1 partes de cuarzo triturado i), comercializado por la Sociedad SIFRACO (Paris, Francia) bajo la denominación E600;
- 3,30 partes de wollastonita α -CaSiO₃j);
- 9,95 partes de mica de tipo moscovita d);
- 4,85 partes de óxido de zinc e);
- 0,0061 partes de metal de platino (g), aportado bajo la forma de una solución en diviniltetrametildisiloxano de un complejo de platino al 10% en peso de platino ligado mediante diviniltetrametildisiloxano (complejo de Karstedt);
- 3,64 partes de TiO₂ de combustión h);
- 2,91 partes de un aceite polidimetilsiloxano f1) bloqueado en sus dos extremos por unidades dimetilhidroxisiloxi, que contienen un 9% en peso de OH, de viscosidad 50 mPa.s a 25°C;

ES 2 351 264 T3

- 1,70 partes de un aceite poli(metilvinil)siloxano f1) bloqueado en sus dos extremos por unidades metilvinilhidroxisiloxi, que contienen un 9% en peso de OH y, en la cadena, un 3% en peso de grupos Vi, de viscosidad 25 mPa.s a 25°C;

5 - 18,44 partes de sílice de combustión tratada D4 (octametilclotetrasiloxano) b) con superficie específica de 200 m²/g;

- 14,56 partes de sílice de combustión b) con superficie específica de 150 m²/g.

10 La mezcla obtenida anteriormente se realiza entonces en un amasador de 2 cilindros y se le añade:

- 3 partes de peróxido de 2,4-diclorobenzoilo c).

15 (2i) Una fracción de la masa homogénea obtenida en el amasador se utilizó para la fabricación de un cable eléctrico. La fabricación del cable es una construcción convencional consistente en realizar un cable que comprende un monoconductor de cobre alrededor del cual se coextrusiona una camisa o aislante primario de elastómero silicona+ un polímero termoplástico que se vulcaniza seguidamente en un baño de sal según un modo operativo conocido por el experto en la materia.

20 El cable obtenido presenta porosidades así como defectos de extrusión.

2) Composición según la invención (todas las partes se facilitan en peso)

25 En una artesa amasadora con brazos en forma de Z, se mezclan durante 2 horas a temperatura ambiente (23°C) por 100 partes en peso de composición:

- 45,08 partes en peso de un poliorganosiloxano (a1) que es un poli(dimetil)(metilvinil)-siloxano bloqueado en cada uno de sus dos extremos por una unidad trimetilsiloxi, conteniendo en la cadena 360 ppm de grupos vinilo, con una viscosidad de 20 millones de mPa.s a 25°C;

30 - 4,53 partes de un poliorganosiloxano (a2) que es un polidimetilsiloxano bloqueado en cada uno de sus dos extremos por una unidad dimetilvinilsiloxi, que contiene 120 ppm de grupos Vi que tienen una viscosidad de 20 millones de mPa.s a 25°C;

35 - 3,03 partes de óxido de calcio (e);

- 0,018 partes de octoato de hierro (f3);

40 - 17,65 partes de cuarzo triturado (i), comercializado por la Sociedad SIFRACO (Paris, Francia) bajo la denominación E600;

- 2,26 partes de wollastonita α -CaO₃ (j);

45 - 1,81 partes de óxido de zinc (d);

- 0,68 partes de una solución de diviniltetrametildisiloxano + un complejo del platino al 10% en peso de platino ligado por diviniltetrametildisiloxano (complejo de Karstedt), equivalente a 0,001 partes de metal de platino (g),

50 - 1,76 partes de un aceite polidimetilsiloxano (f1) bloqueado en sus dos extremos por unidades dimetilhidroxisiloxi, conteniendo un 9% en peso de OH, con una viscosidad de 50 mPa.s a 25°C;

55 - 1,32 partes de un aceite poli(metilvinil)siloxano (f2) bloqueado en sus dos extremos por unidades metilvinilhidroxisiloxi, conteniendo un 9% en peso de OH y, en la cadena, un 3% en peso de grupos Vi, de viscosidad 25 mPa.s a 25°C;

- 13,68 partes de sílice de combustión tratada D4 (octametilclotetrasiloxano) (b1) con superficie específica de 200 m²/g;

60 - 7,08 partes de sílice de combustión (b2) con superficie específica de 150 m²/g.

La mezcla obtenida anteriormente se prepara entonces en un amasador de 2 cilindros y se le añade:

65 - 1,1 partes de Perkadox-BC-FF®(peróxido de dicumilo o peróxido, bis (1-metil-l-feniletil).

3. Caracterización de la composición

(i) Una fracción de la masa homogénea obtenida en el amasador se utilizó para medir las propiedades mecánicas del elastómero de silicona resultante de la vulcanización en caliente de la composición poliorganosiloxano. Para ello, la fracción de masa homogénea retenida a este efecto se vulcanizó entonces durante 8 minutos a 115°C, operando en un molde apropiado que permite obtener placas de 2 mm de espesor. Se obtuvieron así placas en estado no recocido (NR). Se sometió seguidamente una fracción de las placas a un recocido de 4 h a 200°C y a un envejecimiento de 10 días a 200°C. Se obtuvieron seguidamente en el conjunto de estas placas muestras normalizadas y se midieron las propiedades siguientes:

- dureza Shore A (DSA) según la norma DIN 53505,
- resistencia a la ruptura (R/R) en MPa según la norma AFNOR NF T 46002,
- alargamiento a la ruptura (A/R) en % según la norma precedente,
- módulo elástico (ME) a 100% en MPa según la norma precedente.

Los resultados se indican en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

	Inicial	Recocido 4h a 200°C	Envejecimiento 10d a 200°C
DSA	68	70	73
R/R (MPa)	7,7	7,8	7
A/R (%)	270	244	197
ME (MPa)	3,1	3,5	4,1

(2i) Otra fracción de la masa homogénea obtenida en el amasador se utilizó para la fabricación de un cable eléctrico. La fabricación del cable es una fabricación convencional consistente en realizar un cable que comprende un monoconductor de cobre alrededor del cual se coextrusiona una camisa o aislante primario de elastómero de silicona+polímero termoplástico que se vulcaniza seguidamente en un baño de sal según un modo operativo conocido por el experto en la materia.

El cable obtenido sin porosidad, no presenta ningún defecto de extrusión, cumple la normativa sobre el fuego IEC 60331 así como las de opacidad de los humos (IEC 61034 y BS 7622). Además la composición de silicona y el aislante de silicona cumplen con la norma NFC 32102 respecto a las propiedades mecánicas antes y después del envejecimiento 10 días a 200°C.

REIVINDICACIONES

1. Composición poliorganosiloxano vulcanizable en caliente de elastómeros de silicona constituida por:

- 100 partes en peso de al menos una goma poliorganosiloxano (a):
- de 15 a 100 partes de carga(s) de refuerzo (b),
- de 0,2 a 8 partes de un peróxido orgánico (c), de preferencia un peróxido orgánico aralquilo y aún más preferentemente el peróxido de dicumilo,
- de 0,2 a 10 partes de óxido de zinc (d),
- de 0,1 a 15 partes de óxido de calcio (e),
- de 0 a 15 partes de aditivo(s) auxiliar(es) (f),
- de 0,0001 a 0,02 partes de ingrediente (g) expresado en peso de metal de platino (elemental) (o sea 10 ppm a 200 ppm),
- de 10 a 100 partes de carga(s) de relleno (i), y
- de 0,5 a 10 partes de especie (s) (j) pertenecientes al grupo de la wollastonita.

2. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el ingrediente (a) consiste en al menos un polímero poliorganosiloxano que contiene de 0 a 4% en peso de grupos vinilo y que tienen una viscosidad superior a 1 millón de mPa.s a 25°C.

3. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas** porque el ingrediente (b) consiste en sílice, alúmina o una mezcla de estas dos especies.

4. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque el ingrediente (i) consiste en al menos una sílice cristalina.

5. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque el ingrediente (j) consiste en al menos una especie seleccionada entre: el metasilicato de calcio (CaSiO_3) o wollastonita; el metasilicato mixto de calcio y de sodio ($\text{NaCa}_2\text{HSi}_3\text{O}_9$) o pectolita; y el metasilicato mixto de calcio y de manganeso [$\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$] o bustamita.

6. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque el ingrediente opcional (f), cuando se utiliza uno, consiste en: al menos un producto denominado "antiestructura" (f1); y/o al menos una resina polisiloxano f2); y/o al menos un agente de estabilización f3); y/o al menos un agente de copulación f4); y/o al menos un pigmento coloreado f5); y/o al menos un compuesto a base de boro f6).

7. Elastómero de silicona susceptible de ser obtenido por reticulación de una composición poliorganosiloxano vulcanizable en caliente tal como la definida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Utilización de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la realización de la camisa o aislante primario de monoconductor(es) que entran en la constitución hilos o cables eléctricos protegidos contra el fuego, que consiste en realizar el depósito de la mencionada composición alrededor de cada monoconductor, extrusionarlo o coextrusionarlo con un polímero termoplástico y luego en hacerlo reticular con elastómero de silicona en un baño de sal a una temperatura de la materia que oscila entre los 100°C y los 200°C.