



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 673 030 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 08 G** 77/00
H 01 B 3/30
H 02 G 15/00
H 01 B 3/10

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	1082/86	㉚ Inhaber:	kabelmetal electro Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Hannover 1 (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	18.03.1986		
㉓ Priorität(en):	28.03.1985 DE 3511299	㉚ Erfinder:	Hanisch, Ferdinand, Dr., Burgwedel 1 (DE) Winter, Richard, Neustadt 2 (DE)
㉕ Patent erteilt:	31.01.1990		
㉗ Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1990	㉚ Vertreter:	Patentanwälte Georg Römpler und Aldo Römpler, Heiden

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines kriechstromfesten Schrumpfschlauches zur Verwendung als Isolierschlauch an Endabschlüssen oder Verbindungsmuffen für elektrische Kabel.**

⑤⑦ Zuerst wird ein Basispolymer mit einer Silankomponente gemischt. Anschliessend wird das Silan auf das Basispolymer aufgepfropft. Nun werden in dieses Basismaterial Metalloxide eingearbeitet, die die Kriechstromfestigkeit des Schrumpfschlauchmaterials bewirken. Zum Schluss wird der Schlauch ausgeformt und zwecks Vernetzung der Feuchtigkeit ausgesetzt. Dadurch wird ein Schrumpfschlauch geschaffen, der die im Hochspannungsbereich geforderte Kriechstromfestigkeit bei homogener Vernetzungsdichte sicherstellt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines kriechstromfesten Schrumpfschlauches zur Verwendung als Isolierschlauch an Endabschlüssen oder Verbindungsmuffen für elektrische Kabel, dadurch gekennzeichnet, dass ein Basispolymer zunächst mit einer Silankomponente gemischt und anschliessend das Silan auf das Basispolymer aufgefropft wird, dass in das so vorbereitete Basismaterial die Kriechstromfestigkeit des Schrumpfschlauchmaterials bewirkende Metalloxide eingearbeitet und homogen verteilt werden, und dass schliesslich der Schlauch ausgeformt und der Feuchtigkeit zum Zwecke der Vernetzung ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalloxide eine Kombination aus Aluminiumoxidhydrat und Eisenoxid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf 100 Gewichtsteile Basispolymer 30 bis 80 Gewichtsteile Aluminiumoxidhydrat und 3 bis 7 Gewichtsteile Eisenoxid verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einmischung der Metalloxide in das mit Silan gefropfte Basispolymer bei Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vernetzungskatalysator für die Vernetzung unter der Einwirkung von Feuchtigkeit erst unmittelbar vor der Formgebung des Schlauches eingemischt wird.

6. Kriechstromfester Schrumpfschlauch, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

7. Verwendung des kriechstromfesten Schrumpfschlauches nach Anspruch 6 zur Herstellung eines Endabschlusses an einem elektrischen Hochspannungskabel, dadurch gekennzeichnet, dass über das abgesetzte Kabelende zunächst mindestens ein leitfähiger Steuerschlauch (5) und darüber der durch Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzte kriechstromfeste Schrumpfschlauch (6) aufgeschumpft wird.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kriechstromfesten Schrumpfschlauches zur Verwendung als Isolierschlauch an Endabschlüssen oder Verbindungsmuffen für elektrische Kabel.

Weiter betrifft die Erfindung einen kriechstromfesten Schrumpfschlauch, der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde.

Bekannt ist ein Endabschluss für Hochspannungskabel (DE-GM 66 09 658), bei dem auf das abgesetzte Kabelende zur Steuerung des elektrischen Feldes ein Schrumpfschlauch aus einem leitfähigen Material aufgebracht ist. Dieser sogenannte Steuerschlauch wird in der Regel von einem isolierenden Schrumpfschlauch überdeckt (US-PS 32 10 460, EP-A 0 121 986), von dem in neuerer Zeit immer mehr eine Kriechstromfestigkeit gefordert wird.

Kriechstromfeste Artikel werden bisher dadurch hergestellt, dass entsprechende Mischungszusammensetzungen in einem oder mehreren Compoundierungsschritten aufbereitet und anschliessend in Extrusions- oder Spritzgiessverfahren zum Produkt geformt werden.

Zur Erhöhung des anwendbaren Temperaturbereiches ist eine Vernetzung der Mischung erforderlich, die nach der heutigen Praxis als peroxidische Vernetzung oder auch als Strahlenvernetzung durchgeführt wird. Die Vernetzung ist darüberhinaus technische Voraussetzung für wärmeschrumpfende Artikel.

Bei der peroxidischen Vernetzung erfolgt unmittelbar eine Kettenverknüpfung des Polymers infolge radikalischer Initiierung durch das zugesetzte Peroxid. Für den hier betrachteten Anwen-

dungsfall ergeben sich dabei folgende Nachteile. Die Startreaktion ist auf höhere Temperaturen von deutlich oberhalb 160 °C angewiesen. Dabei können aber bereits die zur Verbesserung der Kriechstromfestigkeit notwendigen Zusatzstoffe teilweise zersetzt oder umgewandelt werden. Häufig werden zudem neben anderen Additiven kristallwasserhaltige Metalloxide verwendet, die bei den erwähnten Temperaturen ihr Wasser zumindest schon teilweise verlieren können.

Schrumpfstückel, die in sogenannten offenen Verfahrenstechniken hergestellt werden sollen, etwa das Extrudieren von Schläuchen, lassen sich praktisch überhaupt nicht peroxidisch vernetzen. Durch den fehlenden Druck von aussen entstehen in der heissen Schmelze Hohlräume sowie Aufrisse durch expandierende Spaltprodukte des Peroxids. Zusätzlich ist allein die formerhaltende Handhabung der noch unvernetzten Schmelze bei den notwendigen Temperaturen ungelöst.

Bei der Strahlenvernetzung werden die genannten Nachteile der peroxidischen Vernetzung weitgehend vermieden, bisher bekannte kriechstromfeste Schrumpfstückel werden deshalb auch auf diesem Wege hergestellt. Dennoch treten aber Nachteile auf, die mitunter zu einer wesentlichen Verminderung der Qualität führen können. Das im Extrusions- oder Spritzgiessverfahren geformte Teil wird nämlich zur Vernetzung von den äusseren zugänglichen Seiten her bestrahlt. Die vom sogenannten Scanner abgegebene Energie, die zur Minderung von Verlusten im allgemeinen streng gebündelt wird, bewirkt eine tiefenabhängige Vernetzungsdichte, die Vernetzungsdichte nimmt von aussen nach innen ab. Aus bestimmten technischen Gründen ist die Eindringtiefe von Elektronenstrahlen zudem begrenzt.

Durch die notwendige Bündelung tritt ein weiterer Nachteil bei kompliziert geformten Artikeln dadurch auf, dass regelrechte Schattengebiete durch davor liegende Erhebungen, Ausbuchtungen, Rippen und dergleichen entstehen. Versucht man einen Ausgleich durch mehrmaliges Drehen und Wenden des Artikels vor dem Scanner, ergibt sich das Problem, dass andere Teilvolumina zu häufig bestrahlt und damit übervernetzt werden. In jedem Fall ist eine völlig homogene Vernetzungsdichte im gesamten bestrahlten Bereich eines Formkörpers nicht erreichbar.

Die Erfindung bezweckt einen kriechstromfesten Schrumpfschlauch zu schaffen, der die im Hochspannungsbereich geforderte Kriechstromfestigkeit bei homogener Vernetzungsdichte sicherstellt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines kriechstromfesten Schrumpfschlauches entspricht den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Die gleichmässige Vernetzung führt zu einem gleichmässigen Rückschrumpf des Schrumpfschlauches bei Wärmezufuhr, wobei die feste Einbindung der Metalloxide zu einer gleichmässigen Verteilung dieser für die Kriechstromfestigkeit massgeblichen Teilchen gerade auch im geschrumpften, das heisst betriebsfertigen Zustand des Schrumpfschlauches führt. Somit ist durch den Einsatz der Feuchtigkeitsvernetzung für die angesprochenen Zwecke eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zu erwarten, denn die bei der Ausformung der Schrumpfstückel eingestellte Mengenverteilung der Zusätze pro Volumeneinheit ändert sich während der Aufweitung nach der Vernetzung und Rückschrumpfung für den Betriebszustand nicht mehr.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn nach Anspruch 2 als Metalloxide eine Kombination aus Aluminiumoxidhydrat und Eisenoxid verwendet werden. Zweckmässig sind nach Anspruch 3 auf 100 Gewichtsteile Polymeres, 30 bis 80 Gewichtsteile Aluminiumoxidhydrat und 3 bis 7 Gewichtsteile Eisenoxid verwendet. Die Herstellung des Schrumpfschlauches, seine Extrusion sowie Vernetzung und Aufweitung unter Wärmezufuhr verläuft problemlos.

Zur Herstellung des kriechstromfesten Schrumpfschlauches nach Patentanspruch 1 geht man so vor, dass das Basismaterial zunächst mit der Silankomponente gemischt und anschliessend

das Silan auf das Basispolymer aufgepfropft wird, dass in das so vorbereitete Basismaterial die Metalloxide eingearbeitet und homogen verteilt werden, und dass schliesslich der Schlauch ausgeformt und der Feuchtigkeit zum Zwecke der Vernetzung ausgesetzt wird. Dieses erfindungsgemässe Verfahren beruht auf der Erkenntnis, dass das Basispolymere zunächst vernetzungsfähig gemacht werden muss, um die spätere gleichmässige Vernetzung auch unterschiedlicher Querschnitte sowie Querschnittsformen sicherzustellen, bevor in dieses für den Vernetzungsablauf bereits vorprogrammierte Material die für die Verbesserung der Kriechstromfestigkeit wesentlichen Zusätze eingemischt werden. Was die eingangs erwähnte, durch Peroxidsplaltung hervorgerufene Blasen-, Lunker- oder Rissbildung betrifft, treten bei dem erfindungsgemässen Verfahren diese Probleme aus Mangel an der entsprechenden Peroxidmenge nicht auf.

Weitere Qualitätsverbesserungen des Endproduktes lassen sich während des Fertigungsablaufes nach Anspruch 4 noch dadurch erreichen, dass die Einnischung der Metalloxide in das mit Silan gepfropfte Basismaterial bei Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C erfolgt.

Auch ist es zweckmässig, wenn der Vernetzungskatalysator für die Vernetzung nach Anspruch 5 unter der Einwirkung von Feuchtigkeit erst unmittelbar vor der Formgebung des Schlauches eingemischt wird. Vorvernetzungen sind auf diese Weise vermieden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand des nachfolgenden Mischungsbeispiels und der einzigen Zeichnungsfigur näher erläutert.

Mischungsbeispiel		
Polyethylen-Copolymer		
(Copolymeranteil etwa 20%)	100 Teile	
Vinyltrimethoxisilan	1,7 Teile	A
Peroxid (z.B. Dicumylperoxid)	0,006 Teile	
Polyethylen-Copolymer		
(Copolymeranteil etwa 30%)	20 Teile	
Aluminiumoxidhydrat (Martinal OL 104 C der Fa. Martinswerke)	42 Teile	B
Eisenoxid (Fe ₃ O ₄)	5 Teile	
Stabilisator (Anox HB)	0,5 Teile	
Polyethylen-Copolymer (Copolymeranteil etwa 15%)	100 Teile	C
Katalysator (Naftovin S)	0,85 Teile	

Zur Herstellung des kriechstromfesten Schrumpfschlauches

geht man nun so vor, dass zunächst entsprechend A in einem sogenannten Pfropfextruder in dessen Einführungsstrichter das Polymermaterial zusammen mit dem Silan und darin gelöstem Peroxid eingegeben wird, und dann auf das PE-Copolymere das Silan aufgepfropft, also vernetzbar gemacht wird. Das so behandelte PE-Basismaterial wird extrudiert und granuliert.

Parallel dazu wird nach B eine hochkonzentrierte Mischung (Batch) hergestellt, die an Zusätzen zur Verbesserung der Kriechstromfestigkeit Aluminiumoxidhydrat und Eisenoxid enthält. Zur Mischung der einzelnen Bestandteile dient zweckmässig ein geeigneter Knetter.

Vorteilhaft auf einem Knetter hergestellt wird schliesslich ein Batch entsprechend C, der den Vernetzungskatalysator enthält.

Nach Granulierung der vernetzbaren Basismischung (A) wird diese zusammen mit der hochkonzentrierten Mischung (B) z.B. in einem geeigneten Knetter oder einem entsprechenden Mischaggregat gemischt und das Gemisch anschliessend dem Einführungsstrichter eines Extruders zur kontinuierlichen Herstellung von Schläuchen zugeführt. Frühestens in den Ausformextruder wird auch die Mischung entsprechend C eingegeben, während der Misch- und Homogenisierungsphase im Extruder wird der Vernetzungskatalysator ausreichend homogen verteilt.

Ein so hergestellter kriechstromfester Schlauch kann dann auf üblichem Wege nach der Vernetzung durch Feuchtigkeitseinwirkung unter Anwendung von Wärme aufgeweitet und durch Abkühlen im aufgeweiteten Zustand in diesem Zustand eingefroren und bis zum Aufschumpfen in den betriebsbereiten Zustand gelagert werden.

Der kriechstromfeste Schrumpfschlauch kann zur Herstellung eines Endabschlusses an einem elektrischen Hochspannungskabel verwendet werden. Dabei ist der Leiter 1 des Hochspannungskabels von der Isolierung 2, z.B. aus einem vernetzten Polyethylen, umgeben. Zwischen der Leiteroberfläche und der Isolierung 2 befindet sich die innere Leitschicht 3. Als Abschirmung 4 dient beispielsweise ein wendelförmig mit Überlappung aufgewickelter, leitfähiges Gewebeband mit darüber liegendem Kupferband oder auch eine extrudierte Leitschicht.

Zur Erzeugung eines Spannungsabfalls in Längsrichtung durch die während des Betriebes radial in das Kabel eintretenden kapazitiven Ströme und damit zur Herabsetzung der Feldstärke in diesem Bereich dient der auf das abgesetzte Kabelende aufgeschumpfte, leitfähige Steuerschlauch 5. Dieser Steuerschlauch 5 wird überdeckt von dem erfindungsgemässen kriechstromfesten Schrumpfschlauch 6, der den Steuerschlauch 5 überragt und bis über den abgesetzten Kabelmantel 7 hinübergreift.

