



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

- 
- |   |                        |                        |
|---|------------------------|------------------------|
| (21) Patentansøgning nr.: 4647/80   | (51) Int.Cl.5          | C 08 K 3/00            |
| (22) Indleveringsdag: 31 okt 1980   |                        | C 08 K 9/00            |
| (41) Alm. tilgængelig: 04 maj 1981  |                        | H 01 B 3/30            |
| (45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 dec 1994   |                        |                        |
| (86) International ansøgning nr.: -   |                        |                        |
| (30) Prioritet: 03 nov 1979 GB 7938155  | 03 nov 1979 GB 7938148 | 12 jul 1980 GB 8022866 |
| (73) Patenthaver: *RAYCHEM LIMITED; Rolls House, 7 Rolls Buildings, Fetter Lane; London EC4 1NL, GB |                        |                        |
| (72) Opfinder: Richard Stuart *Skipper; GB, Richard John *Penneck; GB                               |                        |                        |

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

---

(54) Mod vand stabiliseret polymert materiale samt elektrisk udstyr

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4647-80

Polymere materialer, hvori der er inkorporeret hydratiseret aluminiumoxid som fyldstof, bliver mindre vandabsorberende, såfremt der tillige er inkorporeret en antimon-(V)-forbindelse, fortrinsvis et antimon-(V)-oxid. Dette gælder især, såfremt aluminiumoxid og/eller antimonforbindelsen er overtrukket med et reagens, som reagerer kemisk med eller bindes fysisk til de respektive overflader.

Specifikke materialesammensætninger af den nævnte art anvendes som elektrisk isolerende materialer og til fremstilling af dimensionsrestituerbare genstande, f.eks. isolerende rør.

Mod vand stabiliseret, hydratiseret aluminiumoxid fremstillet, ved at oxidet behandles med en antimon-(V)-forbindelse.

Den foreliggende opfindelse angår et mod vand stabiliseret polymert materiale omfattende et hydratiseret aluminiumoxidfyldstof. Opfindelsen angår også et elektrisk udstyr, der er ejendommeligt ved det i krav 8's kendetegnende del

5 angivne.

Polymere materialer, som omfatter hydratiserede aluminiumoxidfyldstoffer, især med formlen  $Al_2O_3 \cdot x H_2O$ , hvori x er 0,5 til 3, f.eks. til bibringelse af brandhæmmende egenskaber eller til forøgelse af anti-krybe-

10 strømsegenskaberne ved elektriske anvendelser, udviser ofte en tendens til at absorbere vand, især hvis materialet indeholder en polær polymer.

Denne tendens til at absorbere vand kan ofte direkte eller indirekte tilskrives det partikelformede

15 fyldstof, dvs. tilskrives den hygroskopiske natur af selve det partikelformede fyldstof eller af fyldstoffet efter inkorporering i det polymere materiale. I sidstnævnte tilfælde har det vist sig, at hydratiserede aluminiumoxider, når de inkorporeres i visse polymermaterialer, kan gennem-

20 gå, i det mindste i et begrænset omfang, en kemisk eller fysisk omdannelse, som giver et kemisk produkt, der er væsentlig mere hygroskopisk end selve det inkorporerede fyldstof.

Tilstedeværelsen af sådanne kemiske produkter i

25 et fyldstofholdigt polymersystem kan resultere i en meget stor vandoptagelse, når det udsættes for våde omgivelser, især varme, våde omgivelser.

Tendensen hos de polymere materialer til at absorbere vand kan gøre deres anvendelse til visse formål

30 uegnet, især ved anvendelse til elektrisk isolering, og især i brandhæmmende systemer, hvor man sætter lid til hydratiserede aluminiumoxidfyldstoffer til tilvejebringelse af brandhæmning.

Den foreliggende opfindelse går ud på at formindske

35 eller eliminere tendensen til at absorbere vand hos polymere materialer indeholdende hydratiseret aluminiumoxid som fyld-

stof, i det følgende betegnet stabilisering "mod vand", og udtrykket "stabilisator mod vand" skal forstås i overensstemmelse hermed.

5 Materialet ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommeligt ved tilstedeværelsen af en antimon-(V)-forbindelse i en mængde på fra 0,1 til 60 vægtprocent af materialet.

Opfindelsen angår som nævnt også et elektrisk udstyr, f.eks. en ledning eller et kabel eller en højspændingsisolator, der som elektrisk isolering omfatter et polymert materiale ifølge opfindelsen.

15 Med den foreliggende opfindelse kan der således tilvejebringes en mod vand stabiliseret, dimensionsrestituerbar og især varmerestituerbar genstand indeholdende et polymert materiale ifølge opfindelsen, fortrinsvis i tværbundet form, og der kan også tilvejebringes et mod vand stabiliseret adhæsivmateriale eller et forseglingsmiddelmateriale, som omfatter et polymert materiale ifølge opfindelsen.

20 Med opfindelsen kan der endvidere tilvejebringes mod vand stabiliserede plader og beklædning, specielt armerede, f.eks. glasarmerede plader eller beklædning, til anvendelse f.eks. i byggeindustrien og passagerbefordringsmiddelindustrien, hvilke plader eller beklædninger omfatter et polymert materiale ifølge opfindelsen.

25 De partikelformede fyldstoffer, der anvendes i materialerne ifølge den foreliggende opfindelse, er sådanne, som har en tendens til at absorbere vand, i det mindste efter inkorporering i materialet, nemlig hydratiserede aluminiumoxider, som anvendes som uorganiske brandhæmmende midler og elektriske anti-krybestrømsmidler, især halogenfri fyldstoffer. Foretrukne fyldstoffer er hydratiserede aluminiumoxider med formlen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , hvori  $x$  er 0,5 til 3, f.eks. aluminiumoxid-monohydrater, f.eks.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , men især aluminiumoxid-trihydrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . I den foreliggende beskrivelse skal udtrykket "hydratiseret aluminiumoxid" også forstås som omfattende materialer, som er kendt

35

0

som aluminiumhydroxider, f.eks.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , og aluminiumoxyhydroxider, f.eks.  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ . Andre egnede hydratiserede aluminiumoxidfyldstoffer omfatter ammonium- og natriumdawsonit. Blandinger af hydratiserede aluminiumoxidfyldstoffer kan anvendes om ønsket.

5

Det anvendte, hydratiserede aluminiumoxidfyldstof er fortrinsvis udvalgt blandt sådanne, som har et overfladeareal på mindst  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , op til  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , og som fortrinsvis har et overfladeareal på fra  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  til  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , især 2 til  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , og specielt 4 til  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , som målt med B.E.T.-metoden. Enestående forbedringer i de elektriske egenskaber hos fyldstofholdige polymermaterialer indeholdende aluminiumoxid-trihydrat med et stort overfladeareal kan opnås ved anvendelse af den foreliggende opfindelse.

10

Den mængde fyldstof, der er inkorporeret i materialerne ifølge den foreliggende opfindelse, afhænger naturligvis bl.a. af dets natur, selv om mængder i området fra 5 til 80%, fortrinsvis 20 til 70%, især 30 til 70%, f.eks. 40 til 70% baseret på materialets vægt, normalt foretrakkes.

20

Selv om det antages, at uopløseliggørelse af tilbageværende natrium i fyldstoffet spiller en rolle i stabilisering mod vand ved hjælp af antimon-(V)-forbindelser, forstås den komplette mekanisme til stabilisering mod vand ikke helt, og den vil variere afhængig af naturen af det uopløseliggørende middel. Det formodes, at antimon-(V)-forbindelsen ud over at danne en vandopløselig forbindelse med alt tilgængeligt, tilstedeværende natrium, også kan fungere som en stabilisator mod vand ved dannelse af en vandbarriere rundt om fyldstofpartiklerne, hvorved vandadgangen til eventuelle hydroskopiske dele i det hydratiserede aluminiumoxid hindres, selv når antimon-(V)-forbindelsen ikke er forovertrukket på fyldstoffet. Endvidere antages det, og afhængigt af naturen af fyldstoffet og antimon-(V)-forbindelsen, at en sådan vandbarriere kan

30

35

0

være resultatet af kompleksdannelse mellem antimon-(V)-forbindelsen og overfladen af fyldstofpartiklerne.

Selv om det ikke er væsentligt, foretrækkes det, at niveauet af natriumurenhed i det hydratiserede aluminium-oxid formindskes til et minimum. Dette kan ske ved forbe-  
5 handling, f.eks. vaskning med vand eller et vandigt medium, især vandige, uorganiske eller organiske syrer, f.eks. til et samlet natriumniveau på mindre end 1000 ppm, fortrinsvis mindre end 600 ppm natrium, målt som  $\text{Na}_2\text{O}$ , baseret  
10 på vægten af det hydratiserede aluminiumoxid.

Formindskelse af niveauet af natriumurenhed kan også ske ved forbehandling af fyldstoffet med et natrium-komplekserings- eller -chelateringsmiddel, såsom især  
15 zink- eller magnesiumuranylacetat, men også uransyre, molybdensyre, orthophosphorsyre, hypophosphorsyre, dodekamolybdophosphorsyre og polydentatligander, såsom polyketonater. En sådan behandling efterfølges normalt af vaskning af fyldstoffet til fjernelse af alle således dannede vandopløselige forbindelser.

20 Mange konventionelle metoder til fremstilling af polymere omfatter formaling, indvendig blanding, f.eks. i en Banbury-blander, eller andre behandlingstrin, som sandsynligvis bevirker en vis opbrydning af fyldstofpartiklerne og derved blotter natriumioner, som tidligere  
25 var indesparret i krystalgitteret. Det vil derfor forstås, at det til mange formål ikke er tilstrækkeligt til stabilisering mod vand af det fyldstofholdige polymersystem kun at formindske indholdet af opløseligt natrium i fyldstoffet før blanding med polymeren.

30 Antimon-(V)-forbindelsen kan efter egnethed inkorporeres ved fordeling deraf gennem hele materialet, eller alternativt kan det partikelformede fyldstof behandles ved overtrækning dermed.

35 Det har imidlertid vist sig, at der opnås meget forbedrede resultater, hvis det hydratiserede aluminiumoxid, en mængde af antimon-(V)-forbindelsen som angivet, og

0

polymeren bearbejdes sammen, f.eks. i en mølle eller i en indvendig blander, i en længere tid. En sådan bearbejdning udføres fortrinsvis i mindst 5 minutter, og fortrinsvis fra 10 til 60 minutter. Alternativt kan det hydratiserede aluminiumoxid behandles med antimon-(V)-forbindelsen forud- for blanding med polymeren. Egnede antimon-(V)-forbindelser omfatter f.eks. de hydratiserede former af antimon-(V)-oxid, især monohydratet  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , antimonalkoxider, f.eks. antimon-(V)-pentamethoxid, og antimonpentahalogenider, f.eks. antimonpentachlorid. Behandlingstrinet kan kræve at blive efterfulgt af en vaskningsbehandling med et vandigt eller organisk opløsningsmiddel, afhængig af den anvendte antimon-(V)-forbindelse, men i det mindste ved de hydratiserede antimon-(V)-oxider er dette ikke væsentligt.

15

Uanset hvorledes mekanismen ved stabiliseringen mod vand ved hjælp af antimon-(V)-forbindelsen er, har det i praksis vist sig, at yderligere forbedrede resultater kan opnås, når det hydratiserede aluminiumoxid og/eller antimon-(V)-forbindelsen overtrækkes med et reagens og fortrinsvis et, som kemisk vil reagere eller fysisk bindes til overfladen af det hydratiserede aluminiumoxid og/eller antimon-(V)-forbindelsen.

20

Som eksempler på reagenser, som kan anvendes til overtrækning af overfladen af fyldstoffet og/eller antimon-(V)-forbindelsen, kan nævnes syrer, både organiske og uorganiske, og reaktive, funktionelle syrederivater, f.eks. estere, syrehalogenider og anhydrider, og koblingsmidler, såsom titanarter og silaner, og komplekserings- eller chelateringsmidler omfattende polydentatligander, såsom  $\beta$ -polyketonater og Schiffbase-(imin)-derivater deraf.

30

Eksempler på organiske syrer omfatter mono- eller polybasisk substituerede eller usubstituerede carbonyl-, thiocarboxyl- eller sulfonsyrer, såsom monobasiske  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -, fortrinsvis  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ -syrer, f.eks. acryl-, eddike-, n-propion-, n-butan-, n-hexan-, n-oxtan-, laurin- og

35

0

stearinsyre, aromatiske syrer, f.eks. benzoesyre og polybaserne C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-syre, f.eks. oxal-, malein-, fumar-, malon-, rav- og itaconsyre, og derivater, såsom anhydri-  
der og monoestere, især monoalkyl- eller α-alkenylestere  
5 deraf.

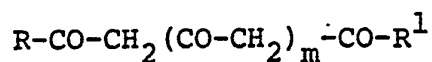
Eksempler på substituerede mono- eller polybaserne carboxyl- eller thiocarboxylsyre er aminosyre, f.eks. glycin, alanin og phenylalanin, og hydroxy-, især α-hydroxy-  
oxyre, såsom mælkesyre, salicylsyre, garvesyre og citronsyre, især citronsyre.  
10

Eksempler på uorganiske syre omfatter fortyndede mineralsyre, såsom saltsyre, phosphorsyre, molybdensyre, hypophosphorsyre og tellursyre.

Eksempler på koblingsmidler omfatter organosilicon- og titanderivater, såsom silaner og titanater.  
15

Eksempler på egnede silaner er beskrevet i GB-PS nr. 1.284.082 og "silane Coupling Agents", Additives for Plastics, Vol. I, s. 123-167, Academic Press 1978, og egnede titanforbindelser er anført i S.J. Monte and G. Sugerman, J. Elastomers and Plastics, Volume 8 (1976),  
20 side 30-49, og i Bulletins KR 0376-4 og 0278-7 "Ken React Titanate Coupling Agents for Filled Polymers" udgivet af Kenrich Petro Chem Inc., hvortil der henvises.

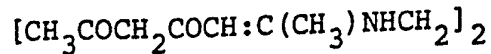
Egnede polyketoner og Schiffbaserderivater omfatter sådanne, som afledes ud fra polyketoner med formlen  
25



30 hvori R og R<sup>1</sup> er ens eller forskellige og kan være alkyl-, alkenyl-, aryl- eller alkarylgrupper, og m = 0 eller et helt tal.

Eksempler på sådanne forbindelser omfatter acetylacetone, allylacetoacetone, di-acetylacetone, benzoyl-acetylacetone, dibenzoylacetone og benzoylallylacetoacetone. Et egnet Schiffbaserderivat er:  
35

0



Endvidere kan ved egnet valg af forovertræknings-  
 reagens behandlingen yderligere tjene til forstærkning af  
 materialet, f.eks. ved anvendelse af umættede reagenser,  
 især umættede carboxyl- eller thiocarboxylsyrer eller  
 funktionelle derivater deraf, såsom acryl-, methacryl-,  
 vinyleddike-, allyleddike-, fumar-, malein- eller ita-  
 consyre, eller umættede estere, f.eks. allylesterer af  
 polybasisk, især dibasiske syrer, f.eks. monoallylesteren  
 af malon-, malein- eller ravsyre, hvorved den umættede  
 funktion muliggør podning af reagenserne til materialets  
 polymere grundmasse. Alternativt kan forstærkning bibrin-  
 ges ved anvendelse af koblingsmidler.

Under visse omstændigheder kan forskellige ønske-  
 lige egenskaber optimeres ved anvendelse af et stort  
 antal forovertrækningsreagenser. Således tillader en kom-  
 bination af acryl- og stearinsyre en tilfredsstillende  
 balance af fysiske egenskaber og egenskaber til stabilise-  
 ring mod vand.

Mængden af anvendt(e) forovertrækningsreagens(er)  
 ligger fortrinsvis indenfor området 0,1 til 15 vægtprocent,  
 navnlig 1 til 10 vægtprocent, baseret på vægten af fyld-  
 stoffet.

I nogle tilfælde kan bearbejdningshjælpemidler,  
 såsom stearinsyre og stearater, f.eks. kalciumstearat,  
 og aluminiumsæber, såsom aluminiumdiisopropoxydiversat  
 eller polyoxocarboxylater, såsom polyoxoaluminiumstearat,  
 være særlig værdifulde.

Eksempler på egnede aluminiumsæber og polyoxo-  
 aluminiumcarboxylater er anført i GB-PS nr. 825.878, hvor-  
 til der henvises.

Af de mulige antimon-(V)-forbindelser, inklusive  
 antimon-(V)-komplekser, som kan anvendes i materialerne  
 ifølge den foreliggende opfindelse, foretrækkes især de  
 hydratiserede former af antimon-(V)-oxid, især monohydra-

0

tet, dvs.  $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ , og forstadier dertil. Sådanne forstadier omfatter forbindelser, som under bearbejdningen eller ved anden kemisk eller fysisk behandling kan omdannes til et hydratiseret antimon-(V)-oxid. Der kan imidlertid også opnås gode resultater ved anvendelse af antimon-(V)-alkoxider, f.eks. antimon-(V)-pentamethoxid.

5

Antimon-(V)-forbindelsen er til stede i en mængde, som er effektiv til at forbedre materialets stabilitet mod vand, og denne mængde ligger i området fra 0,1 til 60 vægtprocent, baseret på materialet, især 0,1 til 25 vægtprocent, selv om det har vist sig, at mængder i området 0,1 til 10 vægtprocent, f.eks. 0,5 til 10 vægtprocent, er helt tilfredsstillende, når det kun drejer sig om stabilisering mod vand. Overraskende nok har det imidlertid også vist sig, at medens mindre mængder ikke har nogen væsentlig positiv virkning på materialets brandhæmning, har man faktisk i nogle tilfælde set en nedgang i brandhæmningen ved større mængder, f.eks. over 5 vægtprocent, fortrinsvis fra 10 til 25 vægtprocent, især 10 til 15 vægtprocent, baseret på materialet, og en væsentlig stigning i brandhæmning ved forhøjede temperaturer, f.eks. som målt af British Ministry of Defence Specification NES 715 (baseret på ASTM-D-2863), medens der stadig tilvejebringes tilfredsstillende stabilisering mod vand.

10

15

20

25

30

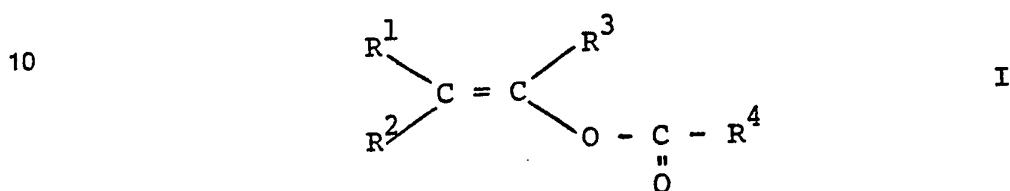
Polymere materialer, hvori det har vist sig, at stabilisatorerne mod vand udviser en bemærkelsesværdig effektivitet til formindskelse af vandabsorption, omfatter ikke-tværbundne og tværbundne, termoplastiske eller elastomere, substituerede eller usubstituerede polyalkener eller alkencopolymerer, såsom alken, alken-copolymerer, vinylesterhomo- eller -copolymerer og (meth)acrylathomo- eller -copolymerer.

35

Udtrykket "copolymer" som her anvendt benyttes i bred forstand som omfattende enhver polymer indeholdende mindst 2 forskellige monomertyper og omfatter terpolymerer og lignende.

0                    Usubstituerede polyalkener og alkencopolymerer af  
 interesse omfatter polyethylener og alken/alken-copoly-  
 mere, såsom ethylen/alken-copolymerer, især sådanne som  
 er beskrevet i GB-PA nr. 2019412A og CA-PS nr. 873.828,  
 5 hvortil der henvises, og elastomere, såsom EPDM (ethylen-/-  
 propylen-/dienmonomer) og SBR (styren-/butadien-kautsjuk).

Vinylesterhomo- eller -copolymerer af interesse  
 er afledt af vinylestermonomere med formel I,



15 hvori  $R^1$ ,  $R^2$  og  $R^3$  hver især uafhængigt af hverandre er  
 hydrogen eller en substitueret eller usubstitueret car-  
 bonhydridgruppe med op til 20 carbonatomer, f.eks.  $C_1$ -  
 $C_6$ -alkyl, og  
 $R^4$  er en substitueret eller usubstitueret carbonhydridgrup-  
 20 pe med op til 20 carbonatomer, som eventuelt kan inde-  
 holde et eller flere heteroatomer,  
 især hvor  $R^1$ ,  $R^2$  og  $R^3$  hver især uafhængigt af hverandre  
 er hydrogen eller  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, og den ene af grupperne  
 $R^1$ ,  $R^2$  og  $R^3$  kan også stå for phenyl eller benzyl, og  
 25  $R^4$  er en alkyl-, alkenyl-, alkoxyalkyl- eller alkoxyalke-  
 nyl-, aryl- eller aralkylgruppe med op til 20 carbonatomer,  
 f.eks. phenyl, naphthyl eller benzyl, eller  $C_1$ - $C_4$ -alkyl-  
 eller alkoxy, phenyl eller benzyl, og især når  $R^4$  er  
 $C_1$ - $C_{15}$ -alkyl, phenyl eller benzyl.

30                    Eksempler på specielle vinylestermonomere, som er  
 anvendelige i polymerer af interesse, er vinylacetat,  
 vinylpropionat, vinylhexanoat, vinyloctanoat, vinylver-  
 satat, vinylstearat, vinylaurat, vinylmethoxyacetat,  
 vinyltrimethylacetat, vinylisobutyrat, vinyl-tert.pentoat,  
 35 vinylactat, vinylcaprylat, vinylpelargonat, vinylmyristat,  
 vinyloleat, vinylinoat, vinylbenzoat, vinyl- $(C_1-C_4)$ -

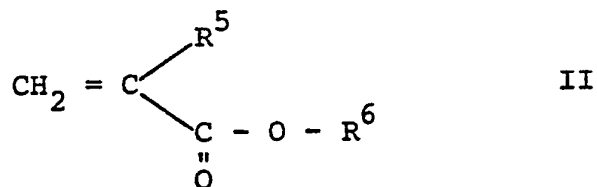
0

-alkoxybenzoat, vinyloctylphthalat, vinyl- $\beta$ -phenylbutyrat, vinyl- $\beta$ -naphthoat, vinylethylphthalat og vinylphenylacetat.

Vinylestercopolymere af interesse omfatter blandede vinylestercopolymere, f.eks. copolymere af vinylacetat med højere vinylestere, f.eks. vinyl Laurat, så vel som copolymere med andre comonomere end vinylestere. Andre sådanne comonomere omfatter umættede carbonhydrider, såsom olefiner, f.eks. ethylen, propylen, især  $C_4$ - $C_{12}$ - $\alpha$ -umættede olefiner, f.eks. but-1-en, hex-1-en og oct-1-en, styren og usubstituerede eller substituerede estere, f.eks.  $C_1$ - $C_{12}$ -(meth)acrylater og andre vinylmonomere, f.eks. vinylchlorid.

Når der anvendes copolymere med andre comonomere end vinylestere, er vinylestermonomeren eller -monomere fortrinsvis til stede i mindst 5 molprocent, fortrinsvis mindst 10 molprocent, f.eks. 20-95 molprocent, især mindst 30 molprocent, f.eks. 40-95 molprocent.

(Meth)acrylathomo- eller -copolymere af interesse er sådanne, som er afledt fra (meth)acrylatmonomere med formel II



25

hvor  $R^5$  er H eller  $\text{CH}_3$  og  $R^6$  er en substitueret eller usubstitueret carbonhydridgruppe med op til 20 carbonatomer, som eventuelt kan indeholde et eller flere heteroatomer, fortrinsvis en alkyl-, alkenyl-, alkoxyalkyl- eller alkoxyalkenyl-, aryl- eller aralkylgruppe med op til 20 carbonatomer, f.eks. phenyl, naphthyl eller benzyl, og især  $C_1$ - $C_{15}$ -alkyl, phenyl eller benzyl.

Foretrukne homopolymere omfatter polyethylacrylat, polybutylacrylat. Særligt foretrukne (meth)acrylatcopolymere

0  
mere er ethylen/ethylacrylat (18 vægtprocent), ethylen/  
ethylmethacrylat (20 vægtprocent og terpolymere af ethyl-  
en, methylacrylat og en hærtningsstedholdig carboxyl-hol-  
dig monomer, såsom den terpolymere, der er kommercielt  
5 tilgængelig fra DuPont under handelsnavnet "Vamac" og  
analoge polymere, der er beskrevet i GB-PS nr. 1.548.232,  
hvortil der henvises. Andre copolymere, som er egnede  
til anvendelse i den foreliggende opfindelse, omfatter  
sådanne, som er afledt fra enhver af ovennævnte monomere  
10 og en hærtningsstedholdig monomer, såsom 2-chlorethyl-  
vinylether eller 2-chlorethylacrylat.

Andre polymere af interesse, som kan anvendes i  
materialerne ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter  
epoxyharpikser, især cycloaliphatiske epoxyharpikser,  
15 såsom de, der anvendes til højspændingsisoleringsanvendel-  
ser, f.eks. "Araldite CY175" og "Bakelite FRC 4221", især  
når de er hærnet med cycloaliphatiske syreanhydrider,  
f.eks. hexahydrophthalanhydrid, umættede polyestere, især  
glasfyldstoffpolyestere, og polyamider, især aliphatiske  
20 polyamider, såsom nyloner.

Sådanne polymere kan yderligere anvendes som et  
blandingsystem indeholdende andre polymere. Foretrukne  
polymerblandinger er sådanne, som indeholder vinylester-  
homo- eller -copolymere, (meth)acrylathomo- eller -co-  
25 polymere, og/eller substituerede eller usubstituerede  
polyalkener eller alkencopolymere. Blandingspolymere af  
interesse er sådanne, som fortrinsvis kan forenes, enten  
alene eller i forbindelse med foreneliggørelsesmidler,  
med de tidligere beskrevne polymere og som ikke gør ma-  
30 terialerne uegnede til det formål, som de er beregnet til.  
Sådanne blandinger kan indeholde blandinger af to eller  
flere af de tidligere beskrevne polymere eller blandin-  
ger med andre polymere, herunder termoplastiske eller  
elastomere polymere, f.eks. polyestere og polyethere, her-  
35 under segmenterede polyetherestercopolymere af typen, som  
fås fra DuPont under handelsnavnet "Hytrel", og som er

0

beskrevet i Polymer Engineering and Science 14, bind 12, 848-852, 1974, "Segmented Polyether Ester copolymers - a new generation of high performance elastomers", siliconeharpikser og -elastomere og acrylelastomere. Nogle foretrukne polymerblandinger er beskrevet og omhandlet i GB-PS nr. 1.284.082 og i DE-OS nr. 2.815.520, hvortil der henvises.

Når det drejer sig om vinylester- eller (meth)-acrylat-polymere, og når der anvendes blandinger, er sådanne polymere fortrinsvis til stede i blandingen i mindst 20 vægtprocent, f.eks. 30-99 vægtprocent, især mindst 40 vægtprocent, f.eks. 50-99 vægtprocent.

Polymermaterialet kan også indeholde andre tilsætninger, såsom organiske, halogenholdige eller uorganiske brandhæmmere, eller organophosphorforbindelser, anti-krybestrømsmidler, højspændingsnedbrydningsundertrykkere, stabilisatorer, f.eks. antioxidanter og ultravioletstabilisatorer, fyldstoffer, pigmenter, farvestoffer og lignende. Normalt foretrækkes det, at materialet indeholder lidt eller intet halogen, f.eks. mindre end 15 vægtprocent, baseret på materialet, fortrinsvis mindre end 10 vægtprocent, især mindre end 5 vægtprocent, halogenatomer.

Til de fleste formål foretrækkes det, at materialerne ifølge den foreliggende opfindelse er i væsentlig grad tværbundne.

Graden af materialernes tværbinding kan udtrykkes ved gelindholdet (ANSI/ASTM D2765-68) i det tværbundne polymermateriale, dvs. udelukkelse af ikke-polymeradditiver, som kan være til stede. Gelindholdet i det tværbundne materiale er mindst 10%, fortrinsvis mindst 20%, f.eks. mindst 30%, især mindst 40%.

Materialerne ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles på konventionel måde, f.eks. ved sammenblending af materialets komponenter i en Banbury-blander.

35

0

Derefter kan de bearbejdes til formede genstande, f.eks. ved udpresning eller støbning, og om ønsket kan de samtidig eller senere tværbindnes. Således fremstillede, formede genstande er også en del af den foreliggende op-

5

findelse.

Om ønsket kan materialernes polymerkomponenter tværbindnes enten ved inkorporering af et tværbindingssmid-

del eller ved udsættelse for højenergistråling. Eksempler på egnede tværbindingssmidler er initiatorer, som danner frie

10 radikaler, peroxider, f.eks. dicumylperoxid, 2,5-bis-(t.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-bis-(t.butylperoxy)-2,5-dimethylhexyn-3, og  $\alpha,\alpha$ -bis-(t.butylperoxy)-di-isopropylbenzen. Andre eksempler på egnede tværbindingssmidler er anført i C.S. Sheppard & V.R. Kamath, Polymer Engineering

15 & Science 19, nr. 9, 597-606, 1979, "The Selection and Use of Free Radical Initiators", hvortil der henvises. I et typisk, kemisk tværbundet materiale vil der være ca. 0,5 til 5 vægtprocent peroxid baseret på polymermaterialets vægt. Tværbindingssmidlet kan anvendes alene eller i forbindelse med samhærdningsmiddel, såsom en polyfunktional vinyl- eller allylforbindelse, f.eks. triallylcyanurat, triallylisocyanurat eller pentaerythritoltetramethacrylat.

Strålingstværbinding kan ske ved udsættelse for højenergibestråling, såsom en elektronstråle eller røntgenstråler. Strålingsdoser i området 2 til 80 Mrad, fortrinsvis 2 til 50 Mrad, f.eks. 2 til 20 Mrad, og især 4 til 15 Mrad, er normalt passende.

Til fremme af tværbinding gennem stråling inkorporeres fortrinsvis fra 0,2 til 5 vægtprocent af en

30 prorad, såsom en polyfunktional vinyl- eller allylforbindelse, f.eks. triallylcyanurat, triallylisocyanurat eller pentaerythritoltetramethacrylat, i materialet forudfor bestråling.

Materialerne ifølge den foreliggende opfindelse er særdeles velegnede til anvendelse ved elektrisk isolering, f.eks. hvor brændbarhedskravene er strenge, eller

35

0

hvor højspændingsantikrybestrømsegenskaber er ønsket, og hvor vandabsorption er særdeles uønsket, f.eks. lednings- og kabelanvendelser på begrænsede områder, såsom flyvemaskiner, skibe, miner eller jernbaner, herunder metrosystemer, eller afslutning og splejsning af højspændingskabler eller som isolering ved højspændingsanvendelser uden krybe-strøm, f.eks. isolatorer, muffe og samleskinnesystemer.

Produktionen af elektrisk isoleringsmateriale kan opnås ved hjælp af konventionel teknik, f.eks. ved ekstrudering af det ikke-tværbundne materiale, som en isolator på det elektriske udstyr, såsom en kobberleder som en primær isolering eller et bundt af primært isolerede kobberledninger som en kabelkappe og fortrinsvis samtidig eller senere tværbinding af den påførte isolering.

Som tidligere nævnt er materialerne ifølge den foreliggende opfindelse også særdeles egnede i tværbunden form til fremstilling af dimensionsrestituerbare genstande, dvs. genstande, hvis dimensionelle konfiguration kan bringes til at ændres i væsentlig grad, når de underkastes en passende behandling. Af særlig interesse er varmerestituerbare genstande, hvis dimensionelle konfiguration kan bringes til at ændres, i væsentlig grad, når de underkastes varmebehandling. Varmerestituerbare genstande kan fremstilles ved deformerung af en dimensionsvarmestabil konfiguration af genstanden til en dimensionsvarmestabil konfiguration, idet genstanden antager eller tenderer at antage den varmestabile konfiguration deraf ved påføring af varme alene. Som det er gjort klart i US-PS nr. 2.027.962, kan den oprindelige dimensionsvarmestabile konfiguration imidlertid være en overgangsform i en kontinuerlig proces, hvori f.eks. et ekstruderet rør ekspanderes, medens det er varmt, til en dimensionsvarmestabil form.

På den anden side kan en præfabrikeret dimensionsvarmestabil genstand deformereres til en dimensionsvarmestabil form på et separat trin. Ved fremstillingen af dimensionsrestituerbare genstande, kan materialet tværb-

35

bindes på ethvert trin i fremstillingsprocessen, som vil tilvejebringe den ønskede dimensionsrestituerbarhed. En måde til fremstilling af en varmerestituerbar genstand omfatter formning af det fortværbundne materiale til den 5 ønskede varrestabile form, derefter tværbinding af materialet, opvarmning af genstanden til en temperatur over efter omstændighederne det krystallinske smeltepunkt eller, for amorf materialer, blødgøringspunktet, af polymeren, 10 deformerende af genstanden og afkøling af genstanden, medens den er i den deformerende tilstand, således at genstandens deformerende tilstand bibeholdes. Da genstandens deformerende tilstand er varmeustabil, vil påføring af varme forårsage, at genstanden antager sin oprindelige varrestabile form. Sådanne dimensionsrestituerbare genstande kan 15 anvendes som brandhæmmende muffe og/eller antikrybestrømsmuffe til afdæknings og/eller forseglings af splejsninger eller afslutninger i elektriske ledere, til forseglings mod omgivelserne af beskadigede regioner eller sammenføjninger i offentlige forsyningsystemer, f.eks. gas- og vand- 20 ledninger, distriktopvarmningssystemer, ventilations- og opvarmningsrør og ledninger eller rør, som fører privat eller industrielt spildevand.

Klæbemidler og forseglingsmidler er især sådanne, som finder anvendelse ved elektriske anvendelser, f.eks. 25 ledningsnetssystemer, og især ved højspændingsanvendelser, hvori der anvendes antikrybestrømsfyldstoffer, såsom hydratiseret aluminiumoxid.

Foretrukne forseglingsmidler omfatter elastomer/-klæbemiddel-formuleringer, såsom butylgummi/polyisobutylene- eller epichlorhydringummi/polyketon-harpiksmaterialer. 30 Foretrukne adhæsiver omfatter epoxybaserede, især på cycloaliphatiske epoxybaserede, og siliconebaserede adhæsiver.

Plade- og beklædningsmaterialer omfatter sådanne materialer, som er beskrevet og omhandlet i GB-PA nr. 35 2035333A og 2044777A, hvortil der henvises, samt epoxystøbmaterialer og umættede polyestere, især når de er

0

glasfiberarmerede. Sådanne materialer kan bearbejdes til den endelige form ved hjælp af termoformning, f.eks. ved vakuumformning, støbning eller lagopbygningsteknik.

Opfindelsen belyses ved hjælp af de følgende ..  
5 eksempler, hvori dele og procenter er i vægt.

#### Eksempel 1

Materialerne vist i den efterfølgende tabel I blev blandet i en laboratiemølle med 2 valser, som var opvarmet til en temperatur på 120-140°C, og støbt ved 10 170°C til forsøgsplader af 2 mm tykkelse. Hvert materiale inkorporerede 40% (materialer L og M) eller 60% (materialer A til K)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  af kommerciel brandhæmmende renhed, som var blevet forovertrukket med de i tabel I, anførte 15 reagenser, og den viste mængde  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  af kommerciel renhed. Forsøgspladerne blev derefter bestrålet med en 5,8 MeV elektronstråle til en samlet dosis på 12 Mrad.

Sammensætningen af hver enkelt anvendt formulering er anført i den efterfølgende tabel I, som viser antallet af dele af hver bestanddel.  
20

25

30

35

Tabel I

Materiale	Polymer	Fyldstofovertræk (vægt% af fyldstof)	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O (vægt% af fyldstof)
A	60% vinylacetat/40% ethylencopolymer	5% acrylsyre	5%
B	"	5% acrylsyre	10%
C	"	1,3% oliesyre	5%
D	"	2% stearinsyre	5%
E	"	66% af fyldstoffet overtrukket med 2% stearinsyre og resten overtrukket med 3% acrylsyre	10%
F	"	10% stearinsyre-anhydrid	2%
G	"	5% citronsyre	2%
H	"VAMAC N-123" (elastomer copolymer af ethylen- og methylacrylat indeholdende monoalkylester hæringssteder)	5% silan (kommercielt tilgængelig under "TM A172")	5%
I	"	5% silan ("A172")	10%
J	"HYTREL 4056" (termoplastiske copolyester)	5% titanat (tilgængeligt under "TM TTS")	5%
K	"	5% titanat ("TTS")	10%
L	"SCLAIR 8105" (lineær polymer med lav vægtfylde)	5% acrylsyre	5%
M	"	5% acrylsyre	10%

0

De således fremstillede prøver blev underkastet de følgende forsøgsmetoder.

### Forsøgsmetoder

5

#### (i) Vandoptagelse

Tre forsøgsskiver, 2,5 cm i diameter, anvendtes til at bestemme vandoptagelse ved nedsænkning i 90°C (materiale C til G) eller 50°C varmt vand (resterende materialer) i forskellige tidsrum. Ved slutningen af hvert tidsrum, blev skiverne fjernet, overskydende vand tørret fra skivevægten, og den procentvise vægtstigning blev beregnet.

10

#### (ii) Dielektricitetskonstant efter nedsænkning i 50°C varmt vand

15

I henhold til BS2782, metode 206B.

#### (iii) Trækstyrke og forlængelse

I henhold til IS037, som anvender en stræk hastighed på 10 cm/minut og type 2 prøvestykker (håndvægte).

20

#### (iv) Brandbarhed

I henhold til metoden med begrænsende oxygen index (LOI) ifølge ASTM-D-2863.

25

Resultaterne ses af den efterfølgende tabel II. Til sammenligning gives resultaterne for kontrolprøver, som ikke inkorporerer  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  og 60% uovertrukket  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

30

35

Tabel II

Materiale	% Vandoptagelse			Dielektricitets- konstant			Træk- styrke ved 23°C (MPa)	Forlæn- gelse ved 23°C (%)	LOI ved 23°C (%)
	24 timer	168 timer	336 timer	0 timer	24 timer	336 timer			
A	3,05	4,63	5,31	3,31	4,30	7,15	14,59	144	29,0
B	2,24	3,42	4,93	4,46	5,71	7,71	16,22	146	28,6
C	4,1	3,4	-	-	-	-	5,4	468	-
D	1,0	0,9	-	-	-	-	4,4	448	-
E	0,5	0,6	-	4,54	4,45	4,51	-	-	42,0
F	1,0	1,8	-	4,15	4,79	5,47	-	-	32,0
G	3,4	0,87	-	-	-	-	-	-	48,0
Kontrol	7,44	7,44	6,13	4,04	55,67	20,85	4,96	288	44,7
H	1,31	3,06	3,64	5,03	8,04	8,20	10,91	82	42,7
I	1,00	1,89	2,09	4,69	6,28	7,29	11,88	108	33,9
Kontrol	2,86	6,94	8,03	3,38	11,14	15,99	9,37	313	43,0
J	1,07	1,01	1,12	4,16	6,84	7,23	19,94	26	35,4
K	0,81	0,61	0,58	4,55	5,34	6,68	11,96	21	30,2
Kontrol	2,70	1,47	1,47	4,34	23,26	32,34	16,89	21	43,5
L	0,20	0,68	0,80	2,44	2,17	3,05	15,86	221	19,5
M	0,25	0,64	0,69	2,63	2,38	2,75	15,13	184	19,5
Kontrol	0,65	1,60	1,35	2,44	14,44	28,57	14,66	42	22,5

0

Eksempel 2

Forsøgspladerne blev fremstillet på samme måde som beskrevet i eksempel 1 og underkastet vandnedsenkning ved 90°C i 7 dage. Dielektricitetskonstant (ifølge BS2782, metode 206B) og elektrisk brudstyrke (ifølge BS2782, metode 201C) før og efter nedsenkning blev målt. Sammensætningen af de afprøvede formuleringer er som vist i tabel III, og resultaterne er vist i tabel IV.

Materialerne N og P blev også ekstruderet som 2,5 cm rør, bestrålet og udvidet til fremstilling af varmekrympelige genstande, som er anvendelige henholdsvis til afslutning af højspændingskabler og til samleskinnekapper.

15

20

25

30

35

Tabel III

Bestanddel	Formulering dele			
	N	O(Kontrol)	P	Q(Kontrol)
"DYNH-3" polyethylen med lav vægtfylde	22,90	22,90	34,42	34,42
Ethylen-ethylacrylat-(18%)- -copolymer	22,89	22,89	-	-
Polydimethylsiloxanelastomer	22,89	22,89	-	-
"Royalene-611" (EPDM-gummi)	-	-	34,42	34,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,81	3,81	0,86	0,86
"Agerite-D" (TM-antioxidant)	1,52	1,52	0,69	0,69
Triallylcyanurat	0,77	0,77	-	-
Trimethylolpropantrimeth- acrylat	-	-	0,69	0,69
"Aerosil 200" (TM-silica)	-	-	1,38	1,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	-	25,18	-	27,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O forovertrukket med 1% acrylsyre	24,42	-	26,71	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	0,76	-	0,83	-

Tabel IV

Formulering	Dielektricitets- konstant		Elektrisk styrke (KV/cm)	
	før	efter	før	efter
N	2,6	5,5	198,1	93,2
O	2,7	9,6	187,1	66,9
P	2,4	3,1	177,9	144,9
Q (kontrol)	2,5	3,8	201,4	99,6

0

Eksempel 3

Materialerne vist i den efterfølgende tabel V (som viser antallet af dele af hver bestanddel) blev bearbejdet på en laboratoriemølle med to valser opvarmet til en temperatur på 120-140°C, og støbt til 2 mm tykke forsøgsplader ved 190°C. Forsøgspladerne blev derefter bestrålet på en 5,8 MeV elektronstråle til en samlet dosis på 12 Mrad. 3 forsøgsskiver, 2,5 cm i diameter, blev skåret ud af hver plade, og skiverne blev anvendt til bestemmelse af vandoptagelsen ved nedsenkning i 90°C varmt vand i forskellige tidsrum. Ved slutningen af hvert tidsrum, blev skiverne fjernet, overskydende vand tørret bort, og skiverne blev vejjet. Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel VI, hvor hvert anført resultat er gennemsnitsresultatet for 3 identiske skiver.

5

10

15

20

25

30

35

Tabel V

Bestanddele	Formuleringer										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
60% vinylacetat/ ethylencopolymer	40	40	40	40	40	40	-	-	40	-	-
25% vinylacetat/ ethylencopolymer	-	-	-	-	-	-	40	-	-	40	-
ethylen-/ethylacrylat- (18%)-copolymer	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	40
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	-	-	-	-	-	60	60	60	57	57	57
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ overtrukket med 1,5% vinyltrimeth- oxyethoxysilan	60	60	60	60	60	-	-	-	-	-	-
$Sb_2O_5 \cdot H_2O$	-	3	12	-	-	-	-	-	3	3	3
$Sb_2O_3$	-	-	-	3	12	-	-	-	-	-	-

Resultaterne af vandnedsenkning ses af efterfølgende tabel VI.

Tabel VI

Formulering	% Vægtstigning efter nedsænkning i vand ved 90°C				
	24 timer	48 timer	168 timer	336 timer	672 timer
A	5,2	5,7	-	-	9,3
B	3,3	3,5	-	-	1,9
C	1,0	1,0	-	-	0,65
D	4,7	5,5	-	-	8,2
E	4,9	5,7	-	-	8,3
F	20,3	20,6	14,2	14,1	-
G	9,0	12,9	24,8	28	-
H	7,1	10,3	19,5	31	-
I	7,1	5,8	3,4	3,3	-
J	5,3	7,5	6,3	5,1	-
K	5,9	7,8	10,6	11,0	-

0

Resultaterne viser tydeligt en væsentlig formindskelse i tendensen hos vinylacetat-/ethylencopolymer (formuleringer A, F og G) og hos ethylen-/ethylacrylarsystemer (formulering H) med aluminiumoxid-trihydrat som fyldstof til at absorbere vand ved inkorporeringen af  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (formuleringer B, C, I, J og K) og manglen på sådan effekt ved inkorporering af  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (formuleringer D og E).

5

#### Eksempel 4

10

På samme måde som beskrevet i eksempel 3, blev materialer, indeholdende 25 dele af en 50%'s vinylacetat/vinyllaurat-copolymer, 5 dele af en liniær polyethylen med lav massefylde ("Sclair 11D1"-handelsnavn) og 70 dele aluminiumoxid-trihydrat overtrukket med 1,5% vinyltrimethoxyethoxysilan, blandet med forskellige mængder af  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Procentdelen af  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i formuleringerne er som vist i nedenstående tabel VII.

15

#### Tabel VII

20

Formulering	% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
A	0
B	0,17
C	0,5
D	1,0
E	3,0
F	5,0

25

30

Vandabsorptionen hos prøver af sådanne materialer blev bestemt i henhold til fremgangsmåden beskrevet i eksempel 3. Olieoptagelse, der anvender prøver, som er identiske med dem, der anvendes til vandabsorption, blev bestemt ifølge ASTM-D-570-77, udført ved  $100^\circ\text{C}$  under anvendelse af mineralolie (ASTM nr. 2) og syntetisk smøreolie (British Spec. D. Eng. R.D. 2487 "OX-38") og begrænsende

35

0

oxygen indeks ved 23°C, bestemt ifølge ASTM-D-2863, og ved 250°C ifølge British Ministry of Defence metode NES 715.

5

Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel VIII og viser, at et væsentligt fald i vandabsorption ved inkorporering af små mængder  $Sb_2O_5 \cdot H_2O$  ikke ledsages af en mærkbar ændring i olieoptagelse ved 100°C. Resultaterne viser også, at  $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ , i små mængder ikke giver nogen mærkbar forbedring i brandhæmning ved 23°C.

10

Tabel VIII

Formu- lering	% Vandoptagelse ved 90°		% olieoptagelse ved 100°		Oxygen Index %	
	24 timer	48 timer	ASTM 2	OX 38	ved 23°	ved 250°
15 A	5,2	6,7	7,5	22,9	49,5	35,5
B	5,0	6,1	9,3	24,5	42,5	-
C	4,5	5,4	9,3	26,7	43,5	-
D	2,8	3,4	8,7	22,1	46,0	37,5
20 E	1,8	1,8	9,8	23,6	51,5	-
F	0,9	0,9	8,8	22,6	48,5	39,5

Eksempel 5

25

På samme måde som i eksempel 3 fremstilles materialer indeholdende formuleringerne vist i den efterfølgende tabel IX, som viser antallet af dele af hver enkelt bestanddel, Ja i tabel IX viser at aluminiumoxid-trihydratet, før blanding, er blevet behandlet på den nedenfor beskrevne måde.

30

35



0

I eksemplerne B, E, H og K blev aluminiumoxid-trihydratet behandlet ved kraftig omrøring af 200 g deraf, medens der tilsattes 5 ml iseddikesyre som en fin forstøvning i et tidsrum på 5 minutter, før blanding.

5

I eksemplerne C, F, I og L blev aluminiumoxidtrihydrat-fyldstoffet behandlet ved kraftig omrøring af 200 g deraf, medens der tilsattes 5 ml iseddikesyre som en fin forstøvning i et tidsrum på 5 minutter, hvorefter der blev tørblandet med 10,5 g  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i 5 minutter.

10

Blandingen blev derefter anbragt i en vakuumovn natten over ved  $140^\circ\text{C}$ . Det påstås, at denne behandling resulterer i den delvise esterficering af hydroxylgrupperne i overfladealuminiumoxid-trihydratmolekyler i det partikelformede fyldstof, og at disse molekyler fungerer muligvis som bidentalligander, til effektiv koordinering til  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  til dannelse af et overfladekompleks-holdigt overtræk på fyldstofspartiklerne. Det således behandlede aluminiumoxid-trihydrat blandes som beskrevet ovenfor.

15

20

I eksempel M anvendtes en lignende behandling af aluminiumoxid-trihydratet som i eksemplerne C, F, I og L, bortset fra at 5 ml acetone blev anvendt i stedet for iseddike.

25

I eksemplerne D, E, F, J, K og L er aluminiumoxid-trihydratet, der anvendes før syrebehandling, en kommerciel tilgængelig form indeholdende et delvist overfladeovertræk (1,5%) af silankoblingsmidlet vinyltrimethoxyethoxysilan. Eksemplerne 1 til 6 er baseret på 40 dele ethylen/ethylacrylat-copolymer (indeholdende 18% ethylacrylat) og 60 dele uorganisk fyldstof.

30

Eksemplerne G til L er baseret på 40 dele af en vinylacetat/ethylen-copolymer indeholdende 60 vægtprocent vinylacetat og 60 dele uorganisk fyldstof.

35

Tabel X

Eksempel	% Vægtoptagelse efter nedsænkning i vand ved 90°C i	
	24 timer	7 dage
A	7,1	19,5
B	7,7	18,3
C	4,5	9,8
D	2,0	4,3
E	4,8	6,5
F	1,3	2,5
G	20,3	14,2
H	21,9	21,3
I	5,6	3,5
J	5,8	10,4
K	5,2	9,4
L	1,2	0,9
M	1,9	2,2

0

Resultaterne vist i tabel X viser et dramatisk fald i vandoptagelse i eksemplerne C, F, I, L og M fremkaldt af antimon-(V)-kompleksovertrækket, når der sammenlignes med analoge systemer i fraværelsen af et kompleks-overtræk.

5

#### Eksempel 6

Der er også blevet fremstillet materialer, der var udsat for en længerevarende bearbejdningstid på en laboratoriemølle med 2 valser. Forsøgsplader blev fremstillet på samme måde som i eksempel 1, bortset fra, at de normale blandingstider på møllen blev udvidet med (i) 10 minutter, (ii) 30 minutter og (iii) 60 minutter. Materialet indeholdt 40 vægtdele af en 60%'s vinylacetat/-40%'s ethylen-copolymer, 54 vægtdele ubehandlet aluminiumoxid-trihydrat og 6 vægtdele antimonperoxid-monohydrat.

10

15

20

De således fremstillede prøver blev underkastet vandoptagelses- og dielektricitetskonstantforsøg som beskrevet i detaljer i forsøgsmetoderne i eksempel 1. Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel XI.

25

30

35

Tabel XI

	Vægtstigning efter ned-sænkning i H <sub>2</sub> O ved 90°C			Dielektricitetskonstant efter nedsænkning i H <sub>2</sub> O ved 90°C		
	24 timer	48 timer	168 timer	0 timer	24 timer	168 timer
1. Normal formaling	7,4	6,2	3,1	4,06	22	32
2. 1 + 10 minutter	1,30	1,27	1,21	5,41	9,80	12
3. 1 + 30 minutter	1,24	1,60	1,04	5,35	11,20	15
4. 1 + 60 minutter	1,33	1,82	1,01	4,99	8,51	13

0

Af tabel XI ses det tydeligt, at en udvidet formalingstid kan være en væsentlig fordel, især med hensyn til vandoptagelse. Ved kommerciel fremstilling kan denne fordel opnås ved gunstig opholdstid i bearbejdningsudstyret, såsom ekstrudere eller banburyblandere.

5

#### Eksempel 7

700 g aluminiumoxid-trihydrat med stort overfladeareal ( $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ) blev dispergeret i 7 liter:

10

- (i) Tre gange destilleret vand.
- (ii) Tre gange destilleret vand, hvortil der var sat 35 g acrylsyre.
- (iii) Tre gange destilleret vand, hvortil der var sat 35 g zinkuranylacetat.

15

20

25

30

og som blev kraftigt omrørt i 3 timer ved 80 til  $85^\circ\text{C}$ . Det vaskede ALTH blev genvundet ved filtrering og vasket, tørret under vakuum og formalet i en kuglemølle. Dette gav et materiale med fysiske egenskaber (f.eks. T.G.A-kurve, overfladeareal, etc.), som er lig med udgangsmaterialets egenskaber. Det genvundne ALTH blev (a) blandet med 40 vægt% af en 60%'s vinylacetat/40%'s ethylen-copolymer som beskrevet i eksempel 1, (c) overtrukket med 5% acrylsyre og 10% antimonpentoxid-monohydrat før blanding med 40 vægt% af en 60%'s vinylacetat/40%'s ethylen-copolymer eller (d) kun overtrukket med 10% antimonpentoxid før blanding med 40 vægt% 60%'s vinylacetat/40%'s ethylen-copolymer. Tabel XII viser, at fordelene ved den foreliggende opfindelse iagttages, selv når der anvendes ALTH, som er behandlet til fjernelse af opløselig natriumurenhed.

35

Tabel XII

	Vægtoptagelse efter nedsænkning i H <sub>2</sub> O ved 90°C				Dielektricitetskonstantværdier efter nedsænkning ved 50°C			
	24 timer	48 timer	168 timer	0 timer	24 timer	168 timer	336 timer	
(i) vasket ALTH (a) overtrukket (b) overtrukket med Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (10%) (c) b + 5% acrylsyre-overtræk	2,94	3,42	5,17	4,74	7,64	8,39	8,35	
	1,01	0,97	0,97	4,84	5,81	6,16	5,64	
	1,03	1,14	1,28	4,38	4,42	4,61	4,84	
(ii) acrylsyrevasket ALTH (a) overtrukket (b) overtrukket med Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (10%)	4,36	5,56	8,04	5,14	6,96	7,62	8,37	
	1,02	0,99	1,03	5,10	7,04	7,36	6,95	
(iii) zinkuranylacetat-vasket ALTH (a) overtrukket (b) overtrukket med Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (10%) (c) b + 5% acrylsyre-overtræk	7,22	10,98	9,77	3,87	9,05	11,35	14,62	
	1,11	1,13	1,11	5,12	7,81	8,96	9,65	
	0,53	0,48	0,35	4,04	4,94	4,99	5,17	

0

Eksempel 8

Fordele ved formindsket vandoptagelse og bibeholdt lav dielektricitetskonstant kan også opnås med aluminiumoxid-monohydrat (ALMH). Prøver baseret på et 25%'s vinylacetat/75%'s ethylen-copolymer og aluminiumoxyhydroxid (Boehmit AlO.OH) blev fremstillet som beskrevet i eksempel 1. Vægtforholdet af ALMH til 25%'s vinylacetat/75%'s ethylen-copolymeren var 3:2, og overtræksmængden af antimonpentoxid-monohydratet var 10 vægt%, baseret på ALMH. Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel XIII og belyser den forbedring i vandoptagelse og dielektricitetskonstant, der opnås ved overtrækning af ALMH med antimonpentoxid-monohydrat.

15

Tabel XIII

20

	Vægtoptagelse efter nedsænkning i H <sub>2</sub> O ved 90°C			Dielektricitetskonstant efter nedsænkning i H <sub>2</sub> O ved 50°C		
	24 timer	48 timer	168 timer	0 timer	24 timer	168 timer
Uovertrukket prøve	1,24	1,61	2,43	4,23	8,23	10,37
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O overtrukket prøve	0,58	0,79	0,93	3,49	7,63	6,87

25

Eksempel 9

Følgende formulering blev blandet og ekstruderet som en primær ledningsisolering og som en kabelkappe, nemlig

30

35

	<u>%</u>
60%'s vinylacetat/40%'s ethylen-copolymer	16,50
Grundmasse (se nedenfor)	16,00
Dibasisk blyfumarat	0,50
Ageriteharpiks D	0,60
Kønrøg	0,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O overtrukket med 1,5% deraf af "A-172"-silan	54,90
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	11,00

0

Sammensætninger af ovennævnte grundmasse var som følger:

	<u>g</u>
5 "Hytrel 4056" (segmenteret polyester)	85,16
"Hytrel 10 MS" (segmenteret polyester)	9,46
"HTR 3139" (stabilisator)	4,26
"Anchor DNPD" (stabilisator)	1,11

10

Kabelkappen blev ekstruderet over et snoet 19 komponentkabel til opnåelse af en vægtykkelse på 1 mm under anvendelse af 7,6 cm ekstruder, et L/D forhold på 24:1, idet ekstruderen har en 5 zone-temperaturkontrol med zonetemperaturer fra fødeåbning til matrice på 110-130-140-140-140°C, en matricelegemstemperatur på 140°C og matricemundingstemperatur på 150°C.

15

Primærspoleisoleringen blev ekstruderet på en 16 AWG fortinnet kobberleder til opnåelse af en vægtykkelse på 1 mm under anvendelse af en 2,5 cm ekstruder, et L/D forhold på 24:1, idet ekstruderen har en 4 zone-temperaturkontrol med zonetemperaturer fra fødeåbning til matrice på 140-180-185-190°C, en matricelegemstemperatur på 190°C og en matricemundingstemperatur på 190°C.

20

Den resulterende kabelkappe og den primære ledningsisolering blev underkastet elektronstrålebestråling under en 1,5 MeV elektronaccelerator til en samlet dosis på 6 Mrad.

25

Det resulterende kappemateriale og det primære ledningsisoleringsmateriale udviste en LOI på 48 ved 23°C og en kapacitetsændring efter nedsenkning i vand ved 50°C på 8% (1 til 14 dage) og 6,2% (7 til 14 dage) (ifølge BS2782 metode 206B).

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Mod vand stabiliseret polymert materiale omfattende et hydratiseret aluminiumoxidfyldstof, k e n d e t e g n e t ved tilstedeværelsen af en antimon-(V)-forbindelse i en mængde på fra 0,1 til 60 vægtprocent af materialet.
2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at antimon-(V)-forbindelsen er et hydratiseret antimon-(V)-oxid eller et forstadium derfor.
3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede aluminiumoxid og/eller antimon-(V)-forbindelsen er overtrukket med et reagens, som vil reagere kemisk med eller fysisk bindes til overfladen af det hydratiserede aluminiumoxid og/eller antimon-(V)-forbindelsen.
4. Materiale ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at reagentet eller hvert enkelt reagens er en syre, et reaktivt funktionelt syrederivat, et koblingsmiddel, eller et komplekserings- eller chelateringsmiddel.
5. Materiale ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede aluminiumoxid er blevet forbehandlet til formindskelse af det samlede natriumniveau deri til mindre end 1000 ppm målt som  $\text{Na}_2\text{O}$ , baseret på vægten af det hydratiserede aluminiumoxid.
6. Materiale ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder mindre end 15 vægtprocent halogenatomer, baseret på materialet.
7. Materiale ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede aluminiumoxid er forbehandlet med et natriumkomplekserings- eller -chelateringsmiddel og vasket til fjernelse af de således dannede vandopløselige forbindelser.
8. Elektrisk udstyr, k e n d e t e g n e t ved, at det som elektrisk isolering omfatter et polymert materiale ifølge ethvert af kravene 1-7.