



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132330

(51) Int. Cl.² H 01 B 3/10, H 01 B 3/30

(21) Patensøknad nr. 2614/72

(22) Inngitt 21.07.72

(23) Løpedag 21.07.72

(41) Alment tilgjengelig fra 22.01.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.07.75

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Isolasjonsmateriale for høy-spenning.

(71)(73) Søker/Patenthaver RAYCHEM CORPORATION,
300 Constitution Drive,
Menlo Park, Calif. 94025, USA.

(72) Oppfinner PENNECK, Richard John,
Lechlade, Gloucestershire,
England.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 2050581

Foreliggende oppfinnelse angår isolasjonsmaterialer for høy-spenning.

Selv om polymere materialer er vidt anvendt for å isolere et stort antall elektrisk apparatur, er det ikke egnet for høyspentformål i forurensede atmosfærer hvor fuktighet eller tåke, sammen med salter, støvpartikler og ionisk forurensning bevirker at lekkstrømmer går over isolasjonsoverflaten. Denne strøm bevirker en økning i temperatur med etterfølgende fuktighetsfordampning og tilsist en tørr-bånd dannelsen. Den elektriske spenning over disse tørr-bånd overskrider ofte gjennomslagsspenningen til den luft-isolerende grenseflate, slik at utladning eller gnistregn finner sted. Gnisttemperaturen er meget høy, ofte 2000°C eller høyere, og den dannede varme kan være tilstrekkelig til å bevirke forvitring av isolasjons-overflaten med etterfølgende dannelsen av kullholdige flekker. Disse

kullholdige flekker kjedes vanligvis sammen på dendrittisk måte og det organiske isolasjonslag svekkes ved økende krypestrøm-spør.

I løpet av de siste år er det blitt foreslått mange løsninger på disse problem, av hvilke de mest effektive muligens har vært innarbeidelse av hydratisert aluminiumoxyd, fortrinnsvis trihydratet, i ganske vesentlige mengder i f.eks. butylgummi, epoxyharpikser, spesielt av den cycloalifatiske type, og i det siste, i ethylen-propylengummier.

Det er blitt foreslått flere metoder for å innarbeide det hydratiserte aluminiumoxyd, men uansett mekanismen er det i praksis funnet at de polymere materialer inneholdende store mengder aluminiumoxyd-trihydrat er hovedsakelig beskyttet mot spordannelse og feiler vanligvis bare p.g.a. økende overflate-erosjon.

Den mengde av hydratisert aluminiumoxyd som er nødvendig for å frembringe den anti-spordannende effekt er meget høy, og er vanligvis i området fra 50 - 90 vekt% av det totale isolasjonsmateriale. Når det gjelder polymerer som kan formes ved støpning eller ekstrudering bevirker det høye fyllstoffinnholdet uønskede egenskaper:

- (i) Under formningsprosessen, som kan innbefatte temperaturer opp til 200° eller høyere, begynner aluminiumoxydhydratet å miste noe av sitt hydratvann, som ved slike temperaturer danner damp, som i sin tur leder til porøse produkter. Dette må unngås med alle midler da eventuelle porer eller hulrom i et isolasjonsmateriale kan frembringe katastrofale uhell ved corona utladningserosjon på innsiden av poren, som tilsist øker inntil bruddet skjer. Ved tilstrekkelige høye spenninger skjer bruddet meget hurtig og kan fullføres på noen få sekunder.
- (ii) Når det gjelder artikler som er tverrbundet etter formingsoperasjonen, spesielt ved bruk av høyenergi-bestråling f.eks. β - eller γ -stråler kan strålingen bevirke radiolyse av hydratet slik at vann dannes. Dette vann synes å forbli absorbert i en polymer/fyllstoffblanding inntil etterfølgende oppvarming, f.eks. for ekspansjons- eller forvrengningsformål eller i bruk, da skumming oppstår. Et slikt skum (hvis mye fyllstoff radiolyseres) eller til og med dannelsen av få små blærer har den samme katastrofale effekt som den ovenfor beskrevne porøsitet.
- (iii) Når det gjelder varme-krympbare artikler er den varme

som er nødvendig for å utføre krympningsprosessen ved en økonomisk hastighet, høy nok til å frembringe tap av det hydratiserte vann. Hvis krympningstemperaturen er meget høy, kan dette tap av vann frembringe porøsitet og, selv om ingen porøsitet dannes, nedsetter tapet av vann yteevnen til det polymere isolasjonsmateriale under forurensende betingelser.

Det er følgelig et stort ønske å kunne eliminere eller redusere sterkt porøsiteten eller hulromdannelsen eller tap av vann som fremkommer når der anvendes aluminiumoxyhydratholdige materialer.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et isolasjonsmateriale for høyspenning omfattende én eller flere polymerer og et anti-spordannende system inneholdende minst 20 vekt% aluminiumoxydtrihydrat og minst 1 vekt% av et ytterligere fyllstoff basert på vekten av isolasjonsmaterialet, hvilket isolasjonsmateriale er kjennetegnet ved at det ytterligere fyllstoff omfatter en uorganisk siliciumholdig forbindelse inneholdende Si-O-Si-gruppen som før inkorporering i det polymere materiale er blitt behandlet med én eller flere organiske siliciumforbindelser.

Med "kjemisk behandlet silicafyllstoff" som anvendt i det efterfølgende menes et fyllstoff omfattende en uorganisk siliciumholdig forbindelse inneholdende Si-O-Si-gruppen som er blitt behandlet med én eller flere organiske siliciumforbindelser. Slike kjemisk behandlede silicafyllstoffer og deres fremstilling og egenskaper er beskrevet i Norsk patentsøknad 2615/72. En kort omtale av disse kjemisk behandlede silicafyllstoffer og deres fremstilling er imidlertid som følger:

Det uorganiske siliciumholdige fyllstoff er typisk silica eller metallsilicat, f.eks. aluminiumsilicat, magnesiumsilicat, calciumsilicat eller calciumaluminiumsilicat, normalt ansett som et forsterkende fyllstoff og som har et spesifikt overflateareal, som målt ifølge Brunauer, Emmett og Teller nitrogenabsorpsjonsmetode (BET-metoden) er på minst 40 m²/g, fortrinnsvis minst 50 m²/g. Spesielt fordelaktige fyllstoffer for bruk ved foreliggende oppfinnelse har spesifikke overflatearealer innen området 200 - 250 m²/g. Fyllstoffet kan være vannfritt, dvs. inneholdende mindre enn 3,5 % bundet vann, hydratisert eller en aerogel (fremstilt f.eks. som beskrevet i Bachman et al., Rubber Reviews 1959, Issue of Rubber and Chemistry and Technology).

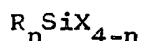
For å fremstille de kjemisk behandlede fyllstoffer behandles de uorganiske siliciumholdige fyllstoffer med én eller flere silaner og/eller med andre organosiliciumforbindelser slik som octa-

132330

4

methyltetracyclosiloxan, tetramethylcyclosiloxan, etc. Behandlingen kan utføres på et utall måter. F.eks. kan fyllstoffet bringes i kontakt med gassformig silan, f.eks. dimetyldiklorsilan ved forhøyede temperaturer, eller fyllstoffet og silanet kan mekanisk blandes og blandingen lagres inntil belegningen er fullført, idet den nødvendige tid for å fullføre belegningen er innen området en dag til flere uker avhengig av temperaturen. Imidlertid er fremgangsmåten ved behandling av fyllstoffet med silanet ikke kritisk ved foreliggende oppfinnelse. Fyllstoffet er fortrinnsvis belagt med silanet til en grad på minst et monolag, selv om fyllstoffer av hvilke en mindre del av overflaten er belagt med silan også kan anvendes ved foreliggende oppfinnelse.

Spesielt foretrukne silaner er substituerte silaner av formelen



hvor n er 1, 2 eller 3, R er et organisk radikal bundet til siliconatomet ved en Si-C-binding, og X er et radikal bundet til siliconatomet via et atom forskjellig fra et carbonatom. Blant egnede forbindelser er f.eks. methyltriklorsilan, dimetyldiklorsilan, trimethylklorsilan, vinyltriklorsilan, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan og dets hydrolyseprodukter, χ -methacryloxypropyl-triethoxysilan og dets hydrolyseprodukter, N,N-bis(β -hydroxyethyl)- χ -amino-propyl-triethoxysilan og dets hydrolyseprodukter, vinyltriethoxy-silan og dets hydrolyseprodukter, χ -glycidoxy-propyl-trimethoxysilan, γ -mercaptopropyltrimethoxysilan og dets hydrolyseprodukter, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyl-trimethoxysilan og vinyltrimethoxysilan. Dimetyldiklorsilantrimethylklorsilan, χ -glycidoxy-propyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, χ -methacryloxy-propyltrimethoxysilan, χ -methacryloxy-propyl-triethoxysilan og β -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyl-trimethoxysilan er spesielt foretrukket ved fremstilling av de kjemisk behandlede fyllstoffer egnet bruk ved foreliggende oppfinnelse.

Nærværet av funksjonelle organiske R-grupper i silanene gjør det mulig å kontrollere forenligheten og/reaktiviteten til de kjemisk behandlede silicafyllstoffer med forskjellige polymerer.

Det er ganske overraskende blitt funnet at de kjemisk behandlede silicafyllstoffer reduserer vesentlig eller eliminerer porositeten under bearbeidningen. Siden de er hydrofobe kan de ikke ventes å absorbere vann frigitt fra det uorganiske hydrat. Uten på noen måte å ønske å begrense foreliggende oppfinnelses ramme ved en enkel teori, er det antatt at det er mulig at de forsterker det polymere materiale og øker dets modul og således forhindrer ekspansjon som er vesentlig

hvis porer skal kunne dannes. Alternativt kan de virke som smøremidler, og derved redusere oppbygning av varme under bearbeidingen eller bevirke ens fordeling av det uorganiske hydrat. Enda mere overraskende er det funnet at de øker den anti-spordannende egenskap til systemet.

Aluminiumoxydtrihydratet har fortrinnsvis et høyt og spesifikt overflateareal, eksempelvis innen området fra 1 - 20 m²/g, fortrinnsvis fra 2 - 16 m²/g. Den maksimale partikkelstørrelse er fortrinnsvis 4 micron, helst 2 micron. "Hydral 705" og "Hydral 710" er spesielt egnede.

Aluminiumoxydtrihydratet vil vanligvis foreligge i en mengde innen området 25 - 70 vekt% av det polymere materiale og det anti-spordannende fyllstoffsystem men større mengder kan anvendes, spesielt når isolasjonsmaterialet ikke er beregnet på å gis egenskapen varme-gjenvinnbar. Den foretrukne mengde hydrat vil selvsagt variere ifølge det polymere materiale i hvilket det er innarbeidet (siden enkelte polymerer har en større tendens til spordannelse enn andre) og også ifølge de omgivelser isolasjonsmaterialet skal anvendes. Imidlertid kan det lett bestemmes ved forsøk, og det vil vanligvis falle innen området fra 40 - 70%, fortrinnsvis fra 40 - 65 vekt% av det polymere materiale og det anti-spordannende fyllstoffsystem.

Tilsvarende er den foretrukne mengde av det behandlede silicafyllstoff vanligvis innen området fra 2 - 20 vekt% basert på vekten av det polymere materiale og det anti-spordannende fyllstoffsystem, idet de foretrukne mengder er fra 3 - 10 vekt%.

Den polymer som anvendes i isolasjonsmaterialet er fortrinnsvis en som har et askeinnhold etter prolyse på mindre enn 1%. Hvis polymeren har et meget høyt askeinnhold kan det ikke være mulig å forhindre spordannelse selv med meget høye innhold av fyllstoffsystemet. Askeinnholdet kan lett bestemmes ved TGA-måling, f.eks. ved bruk av en Perkin Elmer Thermobalance som gir bruk av flytende luft ved en oppvarmingshastighet på 40°C/min.

Blant polymere materialer i hvilke det anti-spordannende system lett kan inkorporeres kan nevnes polyolefiner og andre olefinpolymerer, erholdt fra 2 eller flere monomerer, spesielt terpolymerer, polyacrylater, siliconpolymerer og epoxyder, spesielt cycloalifatiske epoxyder; blant epoxydharpikser av den cycloalifatiske type kan spesielt nevnes de som markedsføres under varmemerkene "CY 185" og "CY 183". Spesielt egnede polymerer innbefatter polyetylen, etylen/methylacrylat og etylen/ethylacrylatsam-polymerer, etylen/methylmethacrylat-sampolymerer, etylen/vinyl-

acetat-sampolymerer, ethylen/propylen-sampolymerer, ethylen/propylen-ikke-konjugerte diener, (f.eks. 1,4-hexadien, dicyclopentadien, ethyliden-norbornen), terpolymerer, klorsulfonert polyethylen, polypropylen, polydimethylsiloxan, dimethylsiloxan/methylvinylsiloxan-sampolymerer, fluorsiliconer, f.eks. de som er avledet fra 3,3,3-trifluorpropylsiloxan, carboransiloxaner, f.eks. "Dexsil"-polymerer fremstillet av Olin Mathieson, polybutylacrylat, butyl/ethylacrylat-sampolymerer, butylacrylat/glycidylmethacrylat-sampolymerer, polybuten, butylgummi, ionomeriske polymerer eller blandinger av to eller flere av disse her angitte.

Spesielt nyttige isolasjonsmaterialer ifølge foreliggende oppfinnelse er tverrbundne, fortrinnsvis forbundet med at de er varme-gjenvinnbare. F.eks. kan isolasjonsmaterialet være i form av varme-krympbare rør, slanger og hylser for bruk i kabelkoblinger eller varme-krympbare endekopper for kabelutganger.

Isolasjonsmaterialene ifølge oppfinnelsen kan om ønskes inneholde andre fyllstoffer, f.eks. flammeretarderende midler, forsterkende fyllstoffer, pigmenter og blandinger derav. Det anti-spordannende fyllstoffsystem og andre fyllstoff etc. kan innarbeides i polymeren(e) ved en hvilken som helst vanlig anvendt teknikk, f.eks. i tovalsemøller, Banbury-blandere eller ekstrudere.

Tilsvarende kan de resulterende materialer lett bearbeides til plater av materialet eller andre formede artikler ved en hvilken som helst av de vanlig anvendte metoder.

Isolasjonsmaterialene ifølge oppfinnelsen er spesielt nyttige ved høyspent-bruk, f.eks. ved spenninger opptil 11 KV eller ennå høyere, f.eks. 33 KV, f.eks. som utganger for papirkabler.

De etterfølgende Eksempler illustrerer oppfinnelsen, og hvor alle deler og prosenter er angitt på vektbasis, om ikke annet er angitt.

Eksempler 1 - 5

Følgende formuleringer ble fremstilt på en tovalselaboratoriemølle ved 120°C.

Formulering nr.	1	2	3	4	5
Ethylen-propylen-dicyclopentadien terpolymer	50	50	50	50	50
Ethylen-ethylacrylat sampolymer	50	50	50	50	50
Lavtetthets-polyethylen MF1 3,0	40	40	40	40	40
Polymerisert dihydroquinolin antioxydant	8	8	8	8	8
Aluminiumoxyhydrat (BET areal 1,7 m ² /g)	150	150	150	150	150
"Aerosil R972" (behandlet silicafyllstoff)	10	-	-	-	-
"Aerosil 200" (ubehandlet silicafyllstoff)	-	10	-	-	-
"Aerosil 200" + "Silan A186" (behandlet silicafyllstoff)	-	-	10	-	-
"Aerosil 200" + "Silan A187" (behandlet silicafyllstoff)	-	-	-	10	-
"Aerosil 200" + "Silan A151" (behandlet silicafyllstoff)	-	-	-	-	10
Triallylcyanurat	2	2	2	2	2
2,5 dimethyl 2,5 di tert butyl peroxyhexyn-3	4	4	4	4	4

"Aerosil R972" er et silicafyllstoff belagt med trimethylklorsilan, og som har en BET overflateareal på ca. 150 m²/g.

"Aerosil 200" er et ubehandlet silicafyllstoff med et overflateareal på ca. 200 m²/g.

Silanene er som følger:

A186: β -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan

A187: χ -glycidoxypropyltrimethoxysilan

A151: Vinyltriethoxysilan

"Aerosil 200" ble belagt med de ovenfor angitte silaner ved at en blanding bestående av "Aerosil 200" og 5 vekt% av silanet ble ristet

i en polyethylenbag i en uke ved romtemperatur.

Plater på 12,7 x 5,08 x 0,64 cm ble presset ved 200°C i 15 minutter og testet for fysikalske og elektriske egenskaper.

Formulering 2 dannet bobler ved pressing, men de andre ga ingen porøsitet. Fysikalske egenskaper bestemt for de andre formuleringer var som følger:

Formulering nr.	2	3	4	5
Strekstyrke kg/cm ²	49	86	88	89
% bruddforlengelse	610	285	305	265
Elektrisk styrke kV/cm	210	256	232	240

Formuleringene 3 og 4 ble testet ifølge ASTM D2303 (som måler erosjonshastigheten og motstandsevne overfor spordannelse for polymere isolatorer ved den såkalte væskekontaminerte skrâplanmetode) som gjør bruk av en kontaminant omfattende 0,02% "Triton X-100" som fuktemiddel og 0,1% ammoniumklorid, og som har en motstandsevne på 330 ohm-cm. Strømningshastigheten var 0,15 ml/min. og utgangsspenningen var 2,0 kV. Etter hver time ble spenningen hevet med 0,25 kV.

Etter en total testperiode på 200 min. ble undersøkelsen av formulering nr. 3 avsluttet da prøven ikke lenger var istand til å holdes sammen p.g.a. store eroderte kratere. Det var ingen spordannelse i det hele tatt. Tilsvarende ble formulering nr. 4 fjernet etter 200 min. og igjen uten noen spordannelse, bare store erosjonskratere.

Eksempler 6 - 8

Følgende formuleringer ble fremstilt på en laboratoriemølle. Testplater ble presset ved 200°C i 15 minutter.

Formulering nr.	6	7	8
"I.C.I. siliconelastomer E361"	70	70	70
Lavtetthetspolyetylen MF1 3,0	20	20	20
Aluminiumoxydtrihydrat (BET 1,7 m ² /g)	30	30	30
Fe ₂ O ₃	5	5	5
"Aerosil R972"	-	-	5
"Aerosil 200"	-	5	-
Triallylcyanurat	0,2	0,2	0,2
2,5-dimethyl-2,5-di tert butylperoxyhexyn-3	0,2	0,2	0,2

Formuleringene 6 og 7 skummet umiddelbart ved pressing og en plate egnet for måling av de fysiske egenskaper kunne ikke erholdes.

Egenskapene til formulering 8 var som følger:

Strekstyrke	91 kg/cm ²
Bruddforlengelse	455%
Elektrisk styrke	122 kV/cm
Spesifikk vekt	1,20

Dette eksempel viser klart at bruken av behandlede fyllstoffer ifølge oppfinnelsen beskytter mot poredannelse i artikler fremstilt fra formuleringene.

Formulering 8 ble testet ifølge ASTM D2303 ved bruk av en kontaminant omfattende 0,02% glycerol-ethylenoxyd-kondensat ("Conox Y102" som det ikke-ioniske fuktmiddel og 0,1% ammoniumklorid, og som hadde en motstandsevne på 380 ohm-cm ved 23°C. En testspenning på 3kV ble benyttet med en kontaminant flyt-hastighet på 0,30 ml pr. minutt.

Tiden for å danne spor i 2,54 cm var 1418 minutter.

Tilsvarende formuleringer til formuleringene 6 - 8 inneholdt 70 deler "Dow Corning Silicone 65660" istedenfor "I.C.I. Elastomer E361". Porositetsresultatene var tilsvarende til dem som ble erholdt ifølge Eksemplene 6 - 8 og bare den formulering som inneholdt "Aerosil R972" var fri for porositet etter bearbeidelse. Tiden for å danne spor i 2,54 cm var ved denne prøve 1580 minutter.

Eksempler 9 - 14

Følgende formuleringer ble fremstilt på en laboratoriemølle:

Formulering nr.	9	10	11	12	13	14
Ethylen-propylendicyclopentadien terpolymer	100	100	100	100	100	100
Lavtetthetspolyethylen MFL 3,0	33	33	33	33	33	33
Ethylen-ethylacrylat sampolymer	33	33	33	33	33	33
"Hypalon 40" (klorsulfonert polyethylen)	30	30	30	30	30	30
"Aerosil R972"	10	10	10	10	10	10
"Agerite Resin D" (anti-oxidasjonsmiddel)	6	6	6	6	6	6
Magnesiumoxyd	10	10	10	10	10	10
Aluminiumoxydtrihydrat (BET 1,7 m ² /g)	150	175	200	225	250	275

132330

10

Formulering nr.	9	10	11	12	13	14
Fe ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10
2,5-dimethyl-2,5-di tert butylperoxyhexyn-3	5	5	5	5	5	5

Testplater ble presset ved 200°C i 15 minutter. Ingen porøsitet ble funnet i noen av formuleringene, som således viser den store effekt som erholdes med behandlet silicafyllstoffer selv ved meget høyt innhold av aluminiumoxyd-trihydrat.

Følgende fysikalske egenskaper ble målt for prøvene:

Test	Formulering nr.	9	10	11	12	13	14
<u>23°C</u>							
Strekstyrke kg/cm ²		98,77	89,23	93,5	88,23	72,41	62,92
% Bruddforlengelse		475	523	475	470	445	415
Elektrisk styrke kV/cm		132	128	134	126	128	122
<u>150°C</u>							
Strekstyrke kg/cm ²		18,98	15,42	20,04	20,4	18,98	14,76
100% Modul kg/cm		15,19	10,60	16,61	16,25	16,25	12,41
% Bruddforlengelse		150	300	157	200	165	205
<u>200°C</u>							
Strekstyrke kg/cm ²		19,33	14,41	19,33	18,63	17,58	15,47
100% Modul kg/cm		16,25	8,83	16,61	15,51	14,84	13,07
% Bruddforlengelse		160	285	155	165	125	165

Enkelte av formuleringene ble testet ifølge ASTM D2303 ved en konstant spenning på 6 kV ved bruk av en kontaminant omfattende 0,02% glycerol-ethylenoxyd-kondensat ("Conox Y102") som fuktemiddel og 0,1% ammoniumklorid, og som hadde en motstandsevne på 380 ohms-cm ved 23°C. Kontaminant flyt-hastigheten var 0,30 ml pr. minutt.

Formulering nr.	Tid for å danne spor i 2,54 cm ved 6 kV min.
10	1117
11	1254
12	1672

Eksempler 15 - 17

De følgende formuleringer ble fremstilt på en laboratoriemølle:

Formulering nr.	15	16	17
"I.C.I. siliconelastomer E322/60"	30	30	30
Lavtetthetspolyetylen MF1 3	15	15	15
Ethylen-ethylacrylat sampolymer (18% acrylat)	15	15	15
Ethylen-propylen 1-4 hexadien terpolymer	30	30	30
"Aerosil R972"	-	10	-
"Aerosil 200" + 5% "Silan Al86"	-	-	10
Aluminiumoxydtrihydrat (BET 1,7 m ² /g)	70	70	70
Fe ₂ O ₃	10	10	10
"Agerite Resin D"	2	2	2
Triallylisocyanurat	2	2	2
2,5-dimethyl-2,5-di tert butyl- peroxyhexyn-3	5	5	5

I formulering 17 var "Aerosil 200" belagt med silanet ved at blandingen ble ristet i en polyetylenpose i en uke fulgt av oppvarming til 100°C i 4 timer.

Disse prøver ble presset som tidligere beskrevet til plater for undersøkelse av de elektriske egenskaper ifølge ASTM D2303. Formulering 15 inneholdt baller og ved oppkutting og sliting utviste denne dårlig laminering og fiberflenger. De andre prøver 16 og 17 var tilfredsstillende og resultatene fra sportesten var utmerkede. Under de samme betingelser som i eksempler 10 - 12 var tiden for å danne spor over 5000 minutter for begge formuleringer.

Eksempler 18 - 20

Følgende formuleringer ble fremstilt på en tovalsemølle ved ca. 110°C:

Formulering nr.	18	19	20
Ethylen-propylen-dicyclopentadien terpolymer	130	100	130
Ethylen-ethylacrylat sampolymer	-	30	-
Lavtetthets polyetylen (M.F.I. 3,0)	40	40	40
Polymerisert tetrahydroquinolin antioxydasjonsmiddel	8	8	8
Jern-III-oxyd	20	20	20
Kjemikaliebehandlet silicafyllstoff	20	20	20
Aluminiumoxyd-trihydrat	150	150	200
Triallylcyanurat	2	2	2

Det kjemikaliebehandlede silicafyllstoff bestod av en silicagel belagt med dimetyldiklorsilan til cirka et monolag. Dette fyllstoff hadde et spesifikt overflateareal på ca. $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET-metoden) og en midlere partikkelstørrelse på 20 micron.

Disse formuleringer ble ekstrudert til rør med indre diameter 2,54 cm og veggtykkelse 0,279 cm ved temperaturer opptil 150°C (ved ekstruderdysen) med god overflatefinish og ingen porøsitet.

For sammenligningens skyld ble tilsvarende formulering fremstilt som var identisk med formulering 18 med det unntak at intet fyllstoffadditiv var tilstede, og dette dannet ved ekstrudering rør med ru overflateutseende og enkelte indre bobler og det var ikke mulig å fjerne de tilstedeværende bobler i røret ved varierende ekstruderingsbetingelser.

Alle disse formuleringer ble presset til plater på $12,7 \times 5,08 \times 0,64$ cm og bestrålet under nitrogenatmosfære med γ -stråler med en dose på 15 Mrad. Disse plater ble deretter testet ifølge ASTM D2303 ved en konstant spenning på 6 kV. Den anvendte kontaminant bestod av 0,1% glycerol-ethylenoxyd-kondensat (Conox Y102) og 0,1% ammoniumklorid, og som hadde en motstandsevne på 380 ohms-cm ved 23°C . Kontaminant flyt-hastigheten var 0,9 ml/min. Resultatene var som følger:

<u>Formulering</u>	<u>Tid for å danne spor i 2,54 cm ved 6 kV (min.)</u>
Kontroll (porøsitet)	42
18	770
19	>1000
20	>1000

Disse resultater viser den bemerkelsesverdige forbedring i motstandsevne overfor spordannelse og porøsitet som erholdes ved tilsetning av de kjemisk behandlede silicafyllstoffer.

P a t e n t k r a v

1. Isolasjonsmateriale for høyspenning omfattende én eller flere polymerer og et anti-spordannende system inneholdende minst 20 vekt% aluminiumoxyd-trihydrat og minst 1 vekt % av et ytterligere fyllstoff basert på vekten av isolasjonsmaterialet, k a r a k t e r i s e r t ved at det ytterligere fyllstoff omfatter en uorganisk siliciumholdig forbindelse inneholdende Si-O-Si-gruppen som før inkorporering i det polymere materiale er blitt behandlet med én eller flere organiske siliciumforbindelser.
2. Materiale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det ytterligere fyllstoff foreligger i en mengde av fra 2 til 20 %, fortrinnsvis fra 3 til 10 vekt% av det polymere materiale og det anti-spordannende fyllstoffsystem.
3. Materiale ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det spesifikke overflateareal til silicafyllstoffet er innen området 200 - 250 m²/g.
4. Materiale ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t ved at det ytterligere fyllstoff er behandlet med et silan valgt fra dimetyldiklorsilan, trimethylklorsilan, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -methacryloxypropyltriethoxysilan eller β -(3,4-epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan.