

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **89810695.0**

⑤① Int. Cl.⁵: **H 01 B 7/34**

㉔ Anmeldetag: **15.09.89**

③① Priorität: **23.09.88 CH 3559/88**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **HUBER & SUHNER AG KABEL-,
KAUTSCHUK-, KUNSTSTOFF-WERKE**
Degersheimer Strasse 14
CH-9100 Herisau (CH)

⑦② Erfinder: **Schurr, Michael**
Bergweldstrasse 2
CH-8330 Pfäffikon (CH)

⑦④ Vertreter: **Justitz-Wormser, Daisy P., Dipl.-Chem. et al**
c/o Patentanwalts-Bureau ISLER AG Walchestrasse 23
CH-8006 Zürich (CH)

⑤④ **Ein- oder mehradrige isolierte, elektrische Leitungen und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Elektrische Leitungen mit einer inneren Isolationsschicht aus hitzebeständigem Polymer oder aus anorganischem Material und einer äusseren, unlösbar mit der inneren Schicht verbundenen Schutzschicht aus schwerbrennbarem thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoff lassen sich ohne Faltenbildung der Schutzschicht um kleine Biegeradien wickeln. Sie weisen ausserdem verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen flüssige Medien auf. Die äussere Schutzschicht wird bevorzugt im Pulverbeschichtungsverfahren aufgebracht.

Beschreibung

Ein- oder mehradrige isolierte, elektrische Leitungen und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein- und mehradrige isolierte, elektrische Leitungen, insbesondere solche mit einer extrudierten, vernetzten, wärmebeständigen, flammwidrigen Isolation bzw. einem solchen Schutzmantel und einer vorzugsweise im elektrostatischen Pulverbeschichtungsverfahren aufgetragenen äusseren Schutzschicht zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen flüssige Medien und mechanische Beanspruchungen.

Im CH-Patent 664.230 ist eine isolierte elektrische Leitung beschrieben, deren innere Isolation aus halogenfreiem, vernetztem Polyolefin-Copolymer und deren äussere Schutzschicht aus einem Polyamid oder einem thermoplastischen halogenfreien Polyesterelastomer oder einem halogenfreien aromatischen Polyäther besteht. Diese äussere Schutzschicht wird im Extrusionsverfahren aufgebracht. Eine innige Verbindung der inneren Isolations- mit der äusseren Schutzschicht besteht nicht. Dies führt zur Faltenbildung der Schutzschicht, wenn die fertige Leitung um kleine Biegeradien gebogen wird, besonders bei Leitungsdurchmessern grösser als 5 mm.

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten doppelschichtig extrudierten Isolationen, nämlich die mangelnde Haftung zwischen der inneren und äusseren Isolationsschicht sowie Faltenbildung der äusseren Schicht bei Biegung um scharfe Kanten, zu beheben. Dies wird dadurch erreicht, dass die beiden Schichten miteinander verschmolzen werden, z.B. indem die äussere Schicht im elektrostatischen Pulverbeschichtungsverfahren aufgebracht und unmittelbar danach durch Hitzeeinwirkung, z.B. im Durchlaufofen aufgeschmolzen wird. Dabei entsteht eine innige Verbindung der äusseren Schutzschicht mit der inneren Isolationschicht, die nur durch Zerstörung einer der beiden Schichten gelöst werden kann. Die Schutzschichtdicke beträgt im allgemeinen 0,05 bis 0,2 mm. Das elektrostatische Pulverbeschichtungsverfahren wurde bisher zum Beschichten von blanken Metallteilen angewendet, unter anderem auch zum Beschichten von Metalldrähten als Korrosionsschutz. Das Aufschmelzen bzw. Aushärten der Pulverschicht erfolgt dabei durch die durch Vorheizen vor dem Beschichten im Werkstück gespeicherte Eigenwärme oder durch Nachheizen des mit Pulver beschichteten Werkstückes je nach Zusammensetzung des Pulvers liegen die Schmelz- bzw. Härtetemperaturen zwischen 100 und 300°C.

Gegenstand dieser Erfindung ist eine Leitung, wie in den Patentansprüchen 1 bis 8 definiert. Die ein- und mehradrigen elektrischen Leitungen bestehen aus kunststoffisolierten metallischen Leitern. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zu deren Herstellung nach dem Pulverbeschichtungsverfahren, wie in Patentanspruch 9 definiert.

Ein Beschichten bereits isolierter, metallischer Leiter nach dem elektrostatischen Pulverbeschichtungsverfahren stellt hohe Anforderungen an das

Isoliermaterial bezüglich Wärme- und Formbeständigkeit. Dieses muss kurzzeitig Temperaturen zwischen 100 und 300°C ohne Beeinträchtigung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften aushalten. Thermoplastische Isoliermaterialien sind für dieses Verfahren nicht geeignet.

Bei den bevorzugt für die innere Isolationsschicht verwendeten Isoliermaterialien handelt es sich um strahlenvernetzte Kunststoffe aus hitzebeständigem Polyolefin-Copolymer, z.B. "Radox" 125 und "Radox" 155. Für "Radox" 125 beträgt die Dauer-Temperaturbeständigkeit (20'000 h) 120°C und die kurzzeitige Temperaturbeständigkeit (5 bis 10 s) 260°C. Für "Radox" 155 liegen diese Werte bei 135°C bzw. 280°C ("Radox" ist das eingetragene Warenzeichen der Fa. Huber & Suhner AG. für strahlenvernetzte flammwidrige Polyolefin-Copolymere).

Isolationsschichten aus solchen Materialien wurden bisher im Extrusionsverfahren auf den metallischen Leiter aufgebracht. Es lassen sich jedoch auch Isolationsschichten aus hitzebeständigen, organischen oder anorganischen Materialien, z.B. mit Glimmer beschichtetem Glasgewebe, als Bänder im Wickelverfahren auf die metallischen Leiter aufbringen und anschliessend im elektrostatischen Pulverbeschichtungsverfahren mit einer Schutzschicht bedecken.

Als Kunststoffe für die Bildung einer Schutzschicht im Sinne der Erfindung haben sich folgende Materialien als besonders geeignet erwiesen:

- Polyamid 6,6, d.h. Polyhexamethylenadipamid
- Polyamid 11, d.h. Polyundecanamid
- Polyamid 12, d.h. Polylaurinlactam
- Polyurethan
- Polyvinylidenfluorid
- Polyätheräthylketon
- Epoxydharze
- Polyesterharze.

Die innere Isolationsschicht wird in der Regel in einer Schichtdicke von 0,2 bis 3 mm aufgebracht, während die äussere Schicht relativ dünn in einer Dicke von vorzugsweise 0,05 bis 0,15 mm aufgebracht wird.

Für die vorliegende Erfindung haben sich folgende Kombinationen von innerer und äusserer Schicht als besonders geeignet erwiesen.

- "Radox" 125 + PA11 einadrige Leitung
- "Radox" 125 + PA11 mehradrige Leitung
- "Radox" 155 + PVDF einadrige Leitung
- Glas/Glimmer + PEEK einadrige Leitung

Beispiel 1

Einadrige Leitung, Isolation aus "Radox" 125, beschichtet mit PA11. Eine Kupferlitze aus 50 Einzeldrähten von 0,25 mm Durchmesser mit einem Gesamtquerschnitt von 2,5 mm² und einem Durchmesser von 2,1 mm wurde im Extrusionsverfahren auf bekannte Art mit einer inneren Isolationsschicht aus mit bis zu ca. 50 % mit Aluminiumoxydtrihydrat gefüllten "Radox" 125-Copolymer ("Radox" 125 ist

die Bezeichnung der Firma Huber & Suhner AG. für strahlenvernetzte, halogenfreie Polyolefin-Copolymere) versehen, so dass der Aussendurchmesser der isolierten Leitung 3,6 mm betrug. Die Isolations-schicht wurde dann durch Einwirkung energiereicher Elektronenstrahlen mit einer Dosis von 5 bis 20 Mrad vernetzt. Auf die so erhaltene elektrische Leitung wurde im elektrostatischen Beschichtungsverfahren eine Pulverschicht aus Polyamid 11 (z.B. "Rilsan B" Lieferant Atochem) aufgebracht und diese Schicht unmittelbar anschliessend durch Temperatureinwirkung von ca. 200°C während 5 bis 10 Sekunden auf die innere Isolationsschicht aufgeschmolzen. Der Aussendurchmesser, der auf diese Art doppelschichtig isolierten Leitung betrug 3,7 mm.

Die erhaltene doppelschichtig isolierte Leitung wurde während 72 Stunden in Mineralöl des Typs ASTM Nr. 2 bei einer Temperatur von 100°C und in Dieselöl bei einer Temperatur von 70°C während 168 Stunden gelagert. Anschliessend wurde die Leitung einer Wickelprüfung um einen Metaldorn, dessen Durchmesser dem dreifachen Leitungsdurchmesser entsprach, unterzogen, ohne, dass die Proben eine Veränderung aufwiesen. Im weiteren wurde die doppelschichtige Leitung auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Wasser mit einer Temperatur von 75°C gemäss der Publikation ICEA-S-68 geprüft (ICEA = Insulated Cable Engineers Association, USA) wobei alle verlangten elektrischen Eigenschaftswerte eingehalten wurden.

Der Abriebtest nach der deutschen Norm VG 95218, Teil 2, mit einer 0,3 mm dicken Klinge, belastet mit 0,6 kg ergab bei 1000 Abriebhuben eine Abriebtiefe von 0,2 gegenüber 0,5 bei der nicht mit PA11 beschichteten Leitung.

Die Anforderungen der Flammwidrigkeitsprüfung nach der IEC-Publikation 332-1 wurde von der beschichteten Leitung sicher erfüllt.

Beispiel 2

Mehradrige Leitung, Mantel aus "Radox" 125, beschichtet mit PA11.

Zwölf mit "Radox" 125 isolierte Kupferlitzen (1,0 mm²) wurden als drei Viererbündel verseilt und mit einem extrudierten Schutzmantel aus "Radox" 125, Mantelwanddicke 1,5 mm, umgeben. Der Leitungsdurchmesser betrug 15,5 mm. Der Schutzmantel wurde dann durch Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Dosis von 5 bis 20 Mrad vernetzt. Auf die so ummantelte mehradrige Leitung wurde im elektrostatischen Beschichtungsverfahren eine Pulverschicht aus Polyamid 11 ("Rilsan B", Lieferant Atochem) aufgebracht und diese Schicht unmittelbar anschliessend durch Temperatureinwirkung von 220°C während 5 bis 10 Sekunden auf die Mantelschicht aus "Radox" 125 aufgeschmolzen. Der Aussendurchmesser der auf diese Art beschichteten Leitung betrug 15,7 mm. Nach Lagerung in Mineralöl und Dieselöl, wie im Beispiel 1 beschrieben, zeigte die Leitung keine Veränderungen.

Die Wasserbeständigkeitsanforderung bei 75°C, geprüft nach ICEA-S-68 wurde erfüllt.

Die Flexibilität der beschichteten Leitung unterschied sich nur unwesentlich von der unbeschichte-

ten Leitung, wenn nach der deutschen Norm VG 95218, Teil 2, geprüft wurde.

Der Abriebtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, zeigte nach 500 Hübten eine Abriebtiefe von 0,2 mm gegenüber 0,5 mm bei der nicht mit PA11 beschichteten Leitung.

Beim Biegen der Leitung um einen Radius von fünfmal dem Leitungsdurchmesser blieb die Oberfläche der Schutzschicht glatt und ohne Faltenbildung.

Beispiel 3

Einadrige Leitung, Isolation aus "Radox" 155, beschichtet mit PVDF.

Eine Kupferlitze aus fünfzig Einzeldrähten von 0,25 mm Durchmesser und einem Gesamtquerschnitt von 2,5 mm² und einem Durchmesser von 2,1 mm wurde im Extrusionsverfahren auf bekannte Art mit einer inneren Isolationsschicht aus mit halogenhaltigem Flammwidrigkeitssystem gefülltem "Radox" 155-Copolymer ("Radox" 155 ist die Bezeichnung der Firma Huber & Suhner AG. für strahlenvernetzte Polyolefin-Copolymere der Wärmeklasse F) versehen, so dass der Aussendurchmesser der isolierten Leitung 3,6 mm betrug. Die Isolationsschicht wurde dann durch Einwirkung energiereicher Elektronenstrahlen mit einer Dosis von 5 bis 20 Mrad vernetzt. Auf die so erhaltene elektrische Leitung wurde im elektrostatischen Beschichtungsverfahren eine Pulverschicht aus Polyvinylidenfluorid (z.B. "Kynar", Lieferant Pennwalt Corporation) aufgebracht und diese Schicht unmittelbar anschliessend durch Temperatureinwirkung von 280°C während 5 bis 10 Sekunden auf die innere Schicht aufgeschmolzen. Der Aussendurchmesser der Leitung betrug 3,7 mm.

Die doppelschichtig isolierte Leitung wurde, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, im Mineral- und Dieselöl gelagert ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften.

Der Abriebtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, zeigte nach eintausend Hübten eine Abriebtiefe von 0,2 mm gegenüber 0,5 mm bei der nicht mit PVDF-beschichteten Leitung.

Beim Biegen der Leitung um einen Radius von fünfmal dem Leitungsdurchmesser blieb die Oberfläche der Schutzschicht glatt und ohne Falten.

Die Flammprüfung nach der IEC-Publikation 332-1 wurde von der beschichteten Leitung sicher erfüllt.

Beispiel 4

Eine vernickelte Kupferlitze aus sieben Einzeldrähten von 0,673 mm und einem Gesamtquerschnitt von 2,5 mm² wurde mit 0,1 mm dicken, mit Glimmer beschichteten Glasgewebefolien und mit 2 mm Ueberlappung bewickelt. Der Leitungsdurchmesser betrug 2,4 mm. Auf die so erhaltene Leitung wurde im elektrostatischen Beschichtungsverfahren eine Pulverschicht aus Polyätheräthylenketon PEEK (Lieferant ICI) aufgebracht und diese Schicht unmittelbar anschliessend durch Temperatureinwirkung von 340°C auf die Glasgewebefolien aufgeschmolzen. Der Aussendurchmesser der Leitung betrug 2,8 mm.

Die beschichtete Leitung erfüllte die Prüfanforderungen der folgenden Spezifikationen:

- Medienbeständigkeit nach MIL-W-22759

- Wasserbeständigkeit nach ICEA-S-68
- Flammwidrigkeit nach IEC 332-1 bzw. UL 1581 VW1.

Patentansprüche

1. Ein- oder mehradrige isolierte elektrische Leitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine innere Isolationsschicht aus hitzebeständigem Polymer oder aus anorganischem Material und eine äussere, unlösbar mit der inneren Schicht verbundene Schutzschicht aus einem schwer brennbaren thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoff aufweist.

2. Leitung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äussere Schutzschicht im Pulverbeschichtungsverfahren aufgebracht ist.

3. Leitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie einadrig ist und eine innere extrudierte Isolationsschicht aus hitzebeständigem, strahlenvernetztem Polyolefin-Copolymer und eine äussere Schicht aus schwerbrennbarem thermoplastischem oder duroplastischem Kunststoff aufweist.

4. Leitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie mehradrig ist und einen Mantel aus einer inneren, extrudierten Schicht aus hitzebeständigem Polyolefin-Copolymer und einer äusseren, im elektrostatischen Pulverbeschichtungsverfahren aufgetragenen Schutzschicht aus einem schwerbrennbaren, thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoff aufweist.

5. Leitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Isolationsschicht aus einer oder mehreren Lagen gewickelter Bänder aus mit Glimmer beschichtetem Glasgewebe besteht und die Schutzschicht vorzugsweise halogenfrei ist.

6. Leitung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äussere Schicht aus Polyhexamethylenadipamid (Polyamid 6.6), Polyundecanamid (Polyamid 11) oder Polylaurinlactam (Polyamid 12) besteht.

7. Leitung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äussere Schicht aus einem aromatischen Polyäther, einem Polyurethan, einem Polyvinylidenfluorid, einem Epoxydharz oder einem Polyesterharz besteht.

8. Leitung nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der äusseren Isolationsschicht 0,05 bis 0,15 mm beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Leitung nach einem der Patentansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen ein- oder mehrdrahtigen metallischen Leiter zuerst mit einer Isolationsschicht aus hitzebeständigem Polymer oder aus anorganischem Material versieht, auf diese Isolationsschicht im Pulverbeschichtungsverfahren eine äussere Schicht aus einem schwerbrennbaren thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoff aufbringt und durch Hitzeeinwirkung die äussere Schicht mit der inneren Schicht unlösbar verschmilzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 81 0695

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 310 619 (NORTHERN TELECOM) * Insgesamt * -----	1-3,6,8 ,9	H 01 B 7/34
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			H 01 B 7
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-11-1989	Prüfer DROUOT M.C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	