



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 168 372 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(51) Int Cl.7: **H01B 3/30**

(21) Anmeldenummer: **00810540.5**

(22) Anmeldetag: **20.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **ABB RESEARCH LTD.
8050 Zürich (CH)**

(72) Erfinder:
• **Kaltenborn, Uwe
5453 Remetschwil (CH)**
• **Rocks, Jens
5408 Ennetbaden (CH)**

(74) Vertreter: **ABB Patent Attorneys
c/o ABB Business Services Ltd, Intellectual
Property (SLE-I), Haselstrasse 16/699
5401 Baden (CH)**

(54) **Vergussmassen für die Herstellung von elektrischen Isolierungen**

(57) Flüssige oder pastöse Vergussmasse auf der Basis eines polymeren Matrixharzes oder eines Gemisches solcher Harze, für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, wobei diese Vergussmasse in gleichmässiger Verteilung eine ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Ge-

misch solcher Verbindungen in verkapselter Form enthält. Die Vergussmasse stellt ein duroplastisch härtbares Giessharzsystem dar, vorzugsweise auf der Basis eines duroplastisch härtbaren Polykondensats, eines duroplastisch härtbaren Polyadduktes und/oder einer Mischform derselben.

EP 1 168 372 A1

BeschreibungGeltungsbereich

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Vergussmassen auf der Basis polymerer Matrixharze für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, insbesondere in Form von Formteilen und Beschichtungen auf dem Gebiet der Hochspannungsisolierungen für den Freilufteinsatz, sowie die erfindungsgemäss hergestellten elektrischen Isolierungen.

10 Technisches Gebiet

[0002] Hochspannungsisolierungen auf Basis polymerer Matrixharze für den Freilufteinsatz sind an sich bekannt. Für Freiluftanwendungen werden traditionell Isolatoren auf Basis der Materialien Glas und Keramik eingesetzt. In den letzten Jahren konnten polymere Isolierstoffe ebenfalls einen stetig steigenden Marktanteil erringen. Dabei kommen 15 Freiluftisolatoren in grossen Stückzahlen sowohl bei Hochspannungsleitungen, als auch im Mittelspannungsbereich, vor allem als Stützisolatoren, zum Einsatz. Weitere Anwendungsgebiete sind Freiluft-Leistungsschalter, Messwandler, Durchführungen, Ableiter sowie im Schaltanlagenbau.

[0003] In den letzten Jahren wurden vermehrt polymere Werkstoffe, wie zum Beispiel Silikone (RTV, HTV) oder Ethylen-Propylen-Gummi (EPR, EPDM), aber auch Giessharzsysteme auf Basis von Epoxidharzen und Polyurethanen 20 eingesetzt. Von den polymeren Werkstoffen haben jedoch nur Silikone allgemeine technische Akzeptanz erreicht, da Silikone infolge ihrer inhärenten ausgeprägten Hydrophobie, und insbesondere infolge der inhärenten Hydrophobiewiederkehr, den andern polymeren Werkstoffen überlegen sind. Der hohe Preis für Silikone brems jedoch deutlich deren technische Verwendung.

[0004] Die genannten polymeren Werkstoffe, wie Ethylen-Propylen-Gummi oder Giessharzsysteme auf Basis von Epoxidharzen und Polyurethanen besitzen keine intrinsische Hydrophobiewiederkehr und weisen zudem eine deutlich 25 niedrigere Hydrophobie auf. Weiterhin werden diese Materialien durch thermische und oxydative Einflüsse, insbesondere durch UV-Strahlung, verhältnismässig stark abgebaut. Es besteht deshalb das Bedürfnis nach verbesserten polymeren Werkstoffen, welche von ihren mechanischen Eigenschaften her besser sind als Silicone und für die Herstellung von elektrischen Isolierungen geeignet sind, die eine erhöhte Hydrophobie sowie gleichzeitig auch die Eigenschaft 30 der Hydrophobiewiederkehr aufweisen, ohne dass deren mechanischen Eigenschaften merklich verändert bzw. geschwächt sind. Mit derartig verbesserten polymeren Werkstoffen könnten beispielsweise preisgünstige Epoxidharze hergestellt und für die Herstellung von elektrischen Isolierungen verwendet werden.

[0005] Werden polymere Werkstoffe, wie beispielsweise Ethylen-Propylen-Gummi oder Giessharzsysteme auf Basis von Epoxidharzen und Polyurethanen, als Hochspannungsisolierungen im Freilufteinsatz verwendet und kommt es 35 zur Betauung der Oberfläche, so ist die isolierende Wirkung wesentlich von der wasserabweisenden Wirkung (Hydrophobie) dieser Oberfläche abhängig. Bei stark hydrophoben Oberflächen, wie sie in der Regel bei Silikonon auftreten, bilden sich Taubeläge in Form einzelner, voneinander getrennter Tröpfchen aus. Kommt es zu einem Hydrophobieverlust, so bilden sich in feuchtem Klima kohärente Filmbeläge auf der Isolatoroberfläche aus. Durch diese Filmbeläge fließen deutlich erhöhte Ströme, welche gegebenenfalls zu Überschlügen des Isolators führen können, jedenfalls aber 40 eine beschleunigte thermische und/oder oxydative Schädigung der Polymermatrix verursachen. Aufgrund des polaren Charakters der Epoxidharz-Matrix weisen Epoxidharz-Oberflächen, sowie eine grosse Anzahl weiterer duroplastischer Harzoberflächen, keine genügenden Wasser abweisenden Eigenschaften auf. Deshalb ist der Einsatz von Epoxidharzen und verwandten Materialien im wesentlichen auf die Anwendung in Innenräumen beschränkt.

45 Stand der Technik

[0006] In der Literatur sind keine Hinweise auf die intrinsische Modifizierung von Giessharzsystemen zu finden, bei welchen den Giessharzsystemen zusätzliche Hydrophobie und die Eigenschaft der Hydrophobiewiederkehr verliehen wird und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften nur wenig oder nicht verändert werden.

50 **[0007]** Im Patent US 4,537,803 wird die Zugabe eines polymerisierbaren Silikonöls zum Epoxidharzgemisch vorgeschlagen. US 5,306,747 betrifft die Zugabe eines modifizierten Silikonöls, welches mit dem Harzsystem chemisch reagieren kann. Die Zugabe von Silikonon zum Epoxidharzgemisch oder zu andern duroplastischen Systemen hat grundsätzlich den Nachteil, dass die physikalischen Eigenschaften, das Reaktionsverhalten, die Fliess- und Bearbeitungseigenschaften der Matrix derart verändert werden, dass beispielsweise Entmischungerscheinungen oder elektrische Entladungen in Hohlräumen auftreten. In US 5,306,747 wird das Silikonöl endständig mit Hydroxyphenylgruppen versehen und chemisch in die Matrix eingebunden. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt, wie in der Patentschrift beschrieben, in den schlechteren mechanischen Eigenschaften, bei grösserer Kettenlänge des eingebrachten Silikonöls. Durch die direkte Einbindung der hydrophoben Bestandteile in die Harzmatrix ist auch mit dieser Methode keine 55

Wiederkehr der Hydrophobie gegeben, da die Hydrophobiewiederkehr an die Diffusion frei beweglicher, niedermolekularer Silikon-Oligomere gebunden ist.

Darstellung der Erfindung

[0008] Es wurde nun gefunden, dass Vergussmassen auf Basis polymerer Matrixharze für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen erhalten werden, wenn man den polymeren Matrixharzen vor deren Härtung verkapselte ausgewählte Wasser abweisende Verbindungen zusetzt. Gehärtete Vergussmassen auf Basis polymerer Matrixharze, welche erfindungsgemäss verkapselte Wasser abweisende Verbindungen enthalten, zeigen eine gute Hydrophobie sowie eine ausgeprägte Hydrophobiewiederkehr ohne, dass die mechanischen Eigenschaften merklich verändert werden. Es tritt keine Phasenseparation auf. Insbesondere zeigt sich, dass beim Aufbrechen des Kapselmateri-
 als, welches gleichzeitig mit dem thermischen und/oder oxydativen Abbau der gehärteten Matrixoberfläche einher geht, die verkapselten Wasser abweisende(n) Verbindung(en) freigesetzt werden, so dass diese an die unmittelbare Oberfläche diffundieren. Dabei durchdringen diese Verbindungen die Oberfläche und können auch in sich allfällig bildende abgebauten und/oder überlagerte Fremdschichten eindringen, so dass mit dem oxydativen und/oder thermischen Abbau der Oberfläche jeweils eine Wiederherstellung der Hydrophobie bzw. eine Selbstheilung einher geht. Dieser Prozess der Selbstheilung setzt sich so lange fort, als die der Erosion ausgesetzte Oberfläche aus der erfindungsgemässen Vergussmasse besteht. Die Lebenserwartung von Produkten, welche aus den erfindungsgemässen Vergussmassen hergestellt sind, ist demzufolge deutlich verlängert. Mit den erfindungsgemässen Vergussmassen können die guten mechanischen Eigenschaften von preisgünstigen duroplastischen Werkstoffen mit den Eigenschaften der Hydrophobie und Hydrophobiewiederkehr in ausgezeichnete Weise kombiniert werden.

[0009] Die vorliegende Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine flüssige oder pastöse Vergussmasse auf der Basis eines polymeren Matrixharzes oder eines Gemisches solcher Harze, für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, und diese Vergussmasse dadurch gekennzeichnet ist, dass diese in gleichmässiger Verteilung eine ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen in verkapselter Form enthält.

[0010] Die erfindungsgemässen Vergussmassen sind besonders für die Herstellung von Formteilen und Beschichtungen auf dem Gebiet der elektrischen Isolierungen, insbesondere Hochspannungsisolierungen, insbesondere für den Freilufteinsatz, geeignet. Es ist auch möglich, diese Isolierungen in Innenraumanlagen einzusetzen.

[0011] In diesem Sinne betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemässen Vergussmassen für die Herstellung von Formteilen und Beschichtungen auf dem Gebiet der elektrischen Isolierungen, insbesondere Hochspannungsisolierungen, insbesondere Hochspannungsisolierungen für den Freilufteinsatz.

[0012] Die Erfindung betrifft im weiteren die aus den erfindungsgemässen Vergussmassen hergestellten elektrischen Isolierungen.

[0013] Die Erfindung betrifft im weiteren ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Vergussmassen.

[0014] Als Vergussmassen in flüssiger oder pastöser Form kommen erfindungsgemäss polymere Werkstoffe, wie duroplastisch härtbare Vergussmassen in Frage. Beispiele für solche Vergussmassen sind Giessharzsysteme, insbesondere duroplastisch härtbare Polykondensate, duroplastisch härtbare Polyaddukte und deren Mischformen. Als duroplastisch härtbare Giessharze können erfindungsgemäss die an sich bekannten duroplastischen Formmassen verwendet werden. Duroplastische Kunststoffe sind aus der Literatur in grosser Zahl bekannt. Duroplastisch härtbare Polykondensate und Polyaddukte sind beispielsweise härtbare Phenol/Formaldehyd Kunststoffe, härtbare Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe, Melamin/Formaldehyd-Kunststoffe, härtbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, ungesättigte Polyesterharze, DAP-Harze (Polydiallylphthalate), Polyimide, Polybenzimidazole, Epoxidharze oder vernetzte Polyurethane (PUR). Bevorzugt sind diejenigen mit guten elektrischen Eigenschaften, vorzugsweise aromatische und/oder cycloaliphatische Epoxidharze und/oder PUR-Giessmassen.

[0015] Solche in der Elektroindustrie verwendeten Epoxidharze und PUR-Harze sind an sich aus der Literatur bekannt und können erfindungsgemäss verwendet werden. In der Elektroindustrie verwendete Epoxidharze und PUR-Harze sind an sich bekannt und beispielsweise beschrieben in I. Quint, Untersuchungen zum Einfluss von schwach leitenden Fremdschichten auf das Oberflächen-Alterungsverhalten wechsellspannungsbeladener zylindrischer Prüflinge aus Epoxidharz-Formstoff, Dissertation TH Darmstadt, Darmstadt (1993) oder O. Claus, Charakterisierung des Oberflächenzustands zylindrischer Prüfkörper aus Epoxidharz-Formstoff vor und nach der Beanspruchung mit wässrigen salzhaltigen Fremdschichten und 50Hz-Wechselspannung, Dissertation TH Darmstadt, Darmstadt (1995). Zahlreiche Publikationen existieren auch zu den elektrischen Araldit®-Giessharzsystemen der Ciba-Geigy AG.

[0016] Epoxidharze für elektrische Anwendungen enthalten in der Regel mindestens ein carboxylhaltiges Polymer, insbesondere einen carboxylterminierten Polyester und/oder ein carboxylhaltiges Acrylat- und/oder Methacrylatpolymer und/oder eine hydroxylhaltige Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen, sowie eine Glycidylverbindung oder ein Gemisch von Glycidylverbindungen und gegebenenfalls (geht auch ohne) einen Beschleuniger für die Vernetzungsreaktion der Glycidylverbindung oder Glycidylverbindungen mit dem carboxylhaltigen Polymeren und/oder

der hydroxylhaltigen Verbindung sowie an sich übliche weitere Additive.

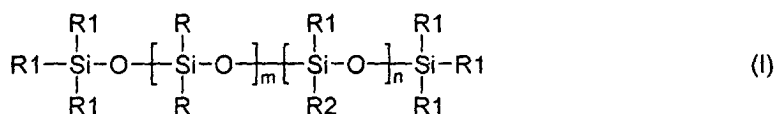
[0017] Bevorzugt sind vernetzend wirkende Glycidylverbindungen, welche mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen im Molekül aufweisen. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch von Polyglycidylverbindungen, beispielsweise ein Gemisch von Diglycidyl- und Triglycidylverbindungen. Solche Verbindungen sind an sich bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. In der Regel kann aus den bekannten Glycidylverbindungen eine für die vorgesehene elektrische Anwendung geeignete Auswahl getroffen werden, was für den Fachmann ein Optimierungsproblem darstellt.

[0018] Geeignete Glycidylverbindungen sind beispielsweise in EP-A-0 297 030, EP-A-0 356 391, EP-A-0 462 053, EP-A-0 506 617, EP-A-0 536 085 oder in U.S. Patent US-A-3,859,314 oder in der DE-A-31 26 411 beschrieben. Diese umfassen Verbindungen, die unsubstituierte Glycidylgruppen und/oder mit Methylgruppen substituierte Glycidylgruppen aufweisen. Die Glycidylverbindungen haben vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 200 und 1200, insbesondere zwischen 200 und 1000 und können fest oder flüssig sein. Ihr Epoxidgehalt beträgt vorzugsweise mindestens drei Äquivalente pro Kilogramm der Verbindung, vorzugsweise mindestens vier Äquivalente pro Kilogramm und insbesondere mindestens fünf Äquivalente pro Kilogramm. Bevorzugt sind Glycidylverbindungen, die Glycidylether- und/oder Glycidylestergruppen aufweisen. Eine Glycidylverbindung kann dabei auch beide Arten von Glycidylgruppen enthalten, wie z.B. 4-Glycidylloxy-benzoesäureglycidylester. Bevorzugt sind Polyglycidylester mit 1-4 Glycidylestergruppen, insbesondere Diglycidylester und/oder Triglycidylester. Die bevorzugten Diglycidylester leiten sich vorzugsweise von aromatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen, heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 Ringkohlenstoffatomen oder von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ab. Solche Verbindung sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Araldit® (Ciba SC Ltd) kommerziell erhältlich. Bevorzugt sind beispielsweise die an sich bekannten Epoxidharze auf Basis mehrwertiger aromatischer oder cycloaliphatischer Hydroxylverbindungen. Auf Basis von aromatischen Hydroxylverbindungen sind beispielsweise die Glycidylether von Bisphenol A oder Bisphenol F sowie die Glycidylether von Phenol-Novolak-Harzen oder Kresol-Novolak-Harzen bekannt. Cycloaliphatische Epoxidharze sind z.B. bis-epoxidierter 1,2,3,6-Tetrahydrobenzoesäure-beta-1',2',3',6'-tetrahydrophenylethylester, Hexahydro-o-phthalsäure-bis-glycidylester. Auch aliphatische Epoxidharze, wie z.B. 1,4-Butandiol diglycidylether, sind für die erfindungsgemässe Verwendung geeignet.

[0019] Bevorzugt kommen Vergussmassen zum Einsatz, welche mindestens einen Füllstoff enthalten. Solche Füllstoffe sind vorzugsweise Quarzmehl, Aluminiumoxid und/oder Dolomite in verschiedenen an sich bekannten Mahlungen. Die Füllstoffe sind bevorzugt mit einer Silanisierung versehen, um eine optimale chemische Anbindung der Partikel in der Harzmatrix zu gewährleisten.

[0020] Hydrophobierend wirkende Verbindungen sind vorzugsweise fließfähige fluorierte und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche -CH₂-Einheiten und/oder -CHF-Einheiten, -CF₂-Einheiten, -CF₃-Einheiten, -CHCl-Einheiten, -C(Cl)₂-Einheiten und/oder -C(Cl)₃-Einheiten aufweisen oder cyclische, lineare oder verzweigte fließfähige Organopolysiloxane. Vorzugsweise haben diese eine Viskosität im Bereich von etwa 50 cSt bis 10'000 cSt, vorzugsweise im Bereich von 100 cSt bis 10'000 cSt und vorzugsweise im Bereich von 500 cSt bis 3'000 cSt, gemessen gemäss DIN 53 019 bei 20°C.

[0021] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Organopolysiloxan um eine Verbindung, bzw. ein Verbindungsgemisch, der allgemeinen Formel (I) :



worin

R unabhängig voneinander einen gegebenenfalls chlorierten und/oder fluorierten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, (C₁-C₄)-Alkylaryl oder Aryl; vorzugsweise einen gegebenenfalls fluorierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl; vorzugsweise 3,3,3-Trifluoropropyl, Monofluoromethyl, Difluoromethyl oder Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen; vorzugsweise Methyl;

R₁ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R oder R₂, wobei gegebenenfalls zwei an verschiedene Si-Atome gebundene endständige Substituenten R₁ zusammen genommen für ein Sauerstoffatom stehen (= cyclische Verbindung);

R₂ eine der Bedeutungen von R, oder Wasserstoff, oder einen Rest -(A)_t-CH=CH₂;

A einen Rest -C_sH_{2s}-, vorzugsweise -(CH₂)_s-, worin

s eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1;

- r Null oder eins;
 m durchschnittlich von Null bis 5000, vorzugsweise von 20 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 1500;
 n durchschnittlich von Null bis 100, vorzugsweise 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20;

bedeuten, wobei die Summe von $[m+n]$ für nicht-cyclische Verbindungen mindestens 20, vorzugsweise mindestens 50 beträgt und die Gruppen $-\text{Si}(\text{R})(\text{R})\text{O}-$ und $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$ in beliebiger Reihenfolge im Molekül angeordnet sind. Die Summe von $[m+n]$ für nicht-cyclische Verbindungen liegt vorzugsweise durchschnittlich im Bereich von 20 bis 5000, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 1500.

[0022] Vorzugsweise hat R_2 eine der Bedeutungen von R, und R vorzugsweise Methyl oder Phenyl bedeutet, wobei im Molekül sowohl Methyl als auch Phenyl anwesend sein können. Das Verhältnis von Methyl zu Phenyl ist durch die Fließfähigkeit der Verbindung bzw. des Verbindungsgemisches vorgegeben. Vorzugsweise bedeutet R Methyl. Die Verbindung der Formel (I) stellt in der Regel ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) dar, was dem Fachmann bekannt ist.

[0023] Ist die Verbindung der Formel (I) eine cyclische Verbindung, so ist diese aus $-\text{Si}(\text{R})(\text{R})\text{O}-$ und/oder $-\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\text{O}-$ Einheiten, zusammengesetzt, welche einen Ring mit vorzugsweise 4 bis 12 solcher Einheiten bilden. Von den ringförmigen Siloxanen sind jedoch die ringförmigen oligomeren Polysiloxane mit 4 bis 8 Siloxy-Einheiten bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit 4 bis 8 Siloxy-Einheiten. Diese cyclischen Verbindungen können aber auch z. B. Organohydrogenpolysiloxane, welche z.B. nur $-\text{SiH}(\text{R}_2)\text{O}-$ Einheiten enthalten, oder entsprechend Organovinylpolysiloxane darstellen.

[0024] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R_2 sowohl Wasserstoff als auch $-\text{A}-\text{CH}=\text{CH}_2$, wobei R_2 pro Molekül nur entweder Wasserstoff oder $-\text{A}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bedeutet. Dabei verkapselt man separat je die eine Verbindung, worin R_2 Wasserstoff bedeutet und die andere Verbindung, worin R_2 $-\text{A}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bedeutet, und fügt diese beiden verkapselten Verbindungen mindestens in äquimolaren Mengen der erfindungsgemässen Vergussmasse zu. Vorzugsweise verwendet man jedoch die Si-H-Gruppen enthaltende Verbindung im molaren Überschuss von 20 bis 50 % bezogen auf die den Rest $-\text{A}-\text{CH}=\text{CH}_2$ enthaltende Komponente. Brechen die Kapselhüllen infolge thermischen und/oder oxydativen Abbaus auf, so fließen die beiden Komponenten ineinander und gehen zusammen eine Additionsreaktion ein, welche die Hydrophobie und Hydrophobiewiederkehr durch Bildung einer stabileren Schicht verstärkt. Um die additionsvernetzende Reaktion zu ermöglichen, enthält mindestens eine der beiden verkapselten Komponenten eine Komplexverbindung oder ein Gemisch solcher Komplexverbindungen aus der Gruppe der Rhodium-, Nickel-, Palladium- und/oder Platinmetalle, wie solche als katalytisch wirksame Verbindungen für Additionsreaktionen zwischen SiH-Bindungen und Alkenylresten bekannt sind. Bevorzugt sind Pt (0)-Komplexe mit Alkenylsiloxanen als Liganden oder Rh-Katalysatoren in katalytischen Mengen von vorzugsweise 1 bis 100 ppm Platin. Solche Verbindung sind ausführlich in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt. Für diese Ausführungsform bedeuten die beiden endständigen Silyloxygruppen der den Rest $-\text{A}-\text{CH}=\text{CH}_2$ enthaltenden Komponente, unabhängig voneinander vorzugsweise Dimethylvinylsiloxy, wobei n vorzugsweise Null bedeutet. Die einzelnen Komponenten haben eine Viskosität vorzugsweise im Bereich von etwa 10 cSt bis 10'000 cSt, vorzugsweise im Bereich von 100 cSt bis 10'000 cSt und vorzugsweise im Bereich von 500 cSt bis 3'000 cSt, gemessen gemäss DIN 53 019 bei 20°C. Je nach der Herstellung können die Verbindungen der Formel (I) bis zu 10 Molprocente, berechnet auf die anwesenden Si-Atome sowohl Alkoxy- als auch OH-Gruppen enthalten. Solche Verbindungen liegen innerhalb der vorliegenden Erfindung.

[0025] Für die Verkapselung der hydrophobierend wirkenden Verbindung oder Verbindungen, verwendet man vorzugsweise dieselbe polymere Verbindung bzw. Zusammensetzungen, welche als polymeres Matrixharz eingesetzt werden. Das hat den Vorteil, dass die Verkapselung, d.h. das Wandmaterial, mit derselben Geschwindigkeit durch thermische und/oder oxydative Einflüsse abgebaut wird wie die Oberfläche der Isolierung selbst. Somit bricht die Verkapselung jeweils rechtzeitig auf und setzt die verkapselte Verbindung zum idealen Zeitpunkt frei. Vorzugsweise wählt man das Verkapselungsmaterial so, dass dieses gleich schnell oder schneller als das Matrixmaterial thermisch und/oder oxydativ abgebaut wird. Jedenfalls muss das Verkapselungsmaterial nicht dasselbe sein, wie das Matrixmaterial.

[0026] Als Verkapselungsmaterial geeignet sind dieselben Verbindung, welche oben als Matrixmaterialien aufgeführt sind. Geeignet sind synthetischen Kautschuke und die oben genannten duroplastisch härtbaren Massen, wobei diese jeweils unabhängig voneinander in der Regel in alle Matrixsysteme eingebracht werden können. Vorzugsweise verwendet man als Verkapselungsmaterial Ethylen-Propylen-Gummi (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere (EPDM) oder Styrol-Butadien-Copolymere (PBR) und verwandte Verbindungen, wenn die verkapselten Verbindungen in synthetische Kautschuke eingebracht werden sollen. Mit Vorteil verwendet man als Verkapselungsmaterial duroplastisch härtbare Polykondensate, duroplastisch härtbare Polyaddukte und deren Mischformen, wenn die verkapselten Verbindungen in ein duroplastisch härtbares Giessharzsystem eingebracht werden soll. Bevorzugte Verkapselungsmaterialien sind Melamin/Formaldehyd-Harze, härtbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, Epoxidharze und vernetzte Polyurethane.

[0027] Vorzugsweise verwendet man ein Verkapselungsmaterial welches sich gleichartig verhält wie das Matrixma-

terial. Verwendet man z.B. in einer Epoxidharzmatrix ein Melamin/Formaldehyd-Harz als Verkapselungsmaterial, so wird dieses bei der Aushärtung der Matrix in diese eingebaut und fixiert, was eine gleichmässige Verteilung der hydrophobierend wirkenden Verbindung über einen langen Zeitraum gewährleistet und sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Isolierung auswirkt.

[0028] Verfahren zur Verkapselung von flüssigen und pastösen Verbindungen sind bekannt und beispielsweise in Advances in Polymer Science, Part 136, Microencapsulation, Microgels, Iniferters, Springer Verlag, 1998 oder in ACS Symposium Series, Part 590, Encapsulation and controlled release of Food Ingredients, beschrieben. In der Regel geht man so vor, dass man die zu verkapselnde Verbindung (core material), beispielsweise ein Silikonöl, im Verkapselungsmaterial (Wandmaterial), beispielsweise ein Melamin/Formaldehydharz, fein dispergiert, beispielsweise im Verhältnis Wandmaterial zu core material von 10:1 bis 2:1, vorzugsweise 6:1 bis 3:1, insbesondere etwa 4:1, und anschliessend die erhaltene Dispersion bei hoher Temperatur, z.B. mittels Versprühen, zumindest teilweise härtet. Geeignete Verfahrensmethoden sind dem Fachmann an sich bekannt.

[0029] Vorzugsweise weist das verkapselte Material, bzw. weisen die Teilchen, welche die flüssige(n) oder pastöse(n) Verbindung(en), bzw. verkapselten Verbindung(en), enthalten, einen Teilchendurchmesser von vorzugsweise 2 µm - 1000 µm, vorzugsweise 5 µm - 500 µm, und vorzugsweise 5 µm - 100 µm, auf. Dabei enthält die erfindungsgemässe Vergussmasse vorzugsweise etwa 0.1 Gew.-% - 10 Gew.-% an hydrophobierend wirkender Verbindung, vorzugsweise 0.25 Gew.-% - 5 Gew.-% an hydrophobierend wirkender Verbindung, vorzugsweise etwa 0.25 Gew.-% - 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vergussmasse.

[0030] Die erfindungsgemässen Vergussmassen stellt man her, indem man die verkapselte flüssige oder pastöse Verbindung oder ein verkapseltes Gemisch solcher Verbindungen, das heisst das verkapselte Material, in das Matrixmaterial einrührt, gegebenenfalls unter Verwendung einer oberflächenaktiven Verbindung bzw. eines Emulgators. Zur Vermeidung des Aufschwimmens setzt man der Matrix mit Vorteil hochdisperse (pyrogene) Kieselsäure (Aerosil) oder eine analog wirkende Verbindung zu.

[0031] In diesem Sinne betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen oder pastösen Vergussmassen auf Basis polymerer Matrixharze für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man (a) eine ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen in einem geeigneten Verkapselungsmaterial verkapselt und zumindest teilweise aushärtet, und (b) das verkapselte Material in ein geeignetes flüssiges oder pastöses polymeres Matrixharz in gleichmässiger Verteilung dispergiert.

[0032] Die "ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen", das "Verkapselungsmaterial", das "geeignete flüssige oder pastöse polymere Matrixharz", die weiteren Hilfsstoffe, welche bei diesem Herstellungsverfahren zum Einsatz kommen, sowie die bevorzugten Bedeutungen, sind bereits vorgehend beschrieben.

[0033] Die erfindungsgemässen Vergussmassen werden insbesondere für die Herstellung von Hochspannungsisolierung für den Freilufteinsatz verwendet, insbesondere für die Herstellung von Freiluftisolatoren bei Hochspannungsleitungen als Langstab-, Verbund- und Kappenisolatoren sowie für Stützisolatoren im Mittelspannungsbereich. Die erfindungsgemässen Vergussmassen können auch in der Herstellung Isolierungen bei Freiluft-Leistungsschaltern, Messwandlern, Durchführungen und Ableitern, im Schaltanlagenbau, in Leistungsschaltern, Trockentransformatoren und elektrischen Maschinen, Verwendung finden. Im weiteren können die erfindungsgemässen Vergussmassen auch als Beschichtungsmaterialien für Transistoren und andere Halbleiterelemente und ganz allgemein zum Imprägnieren von elektrischen Bauteilen verwendet werden. Ebenso kann die erfindungsgemässe Vergussmasse als Korrosionsschutz für metallische Bauteile, z.B. für Brücken und Industrieanlagen, verwendet werden, wobei beispielsweise der Glanz der Schicht auch mit der Alterung nicht verloren geht.

[0034] Dabei wird das Formteil in einem Schritt oder in zwei oder mehreren Schritten hergestellt bzw. gegossen. So kann man zuerst einen Kern giessen, dessen Material keinen verkapselten Zuschlagstoff enthält. In einem zweiten Giessschritt wird dann die fertige Form hergestellt, indem der Kern mit dem erfindungsgemässen Vergussmaterial überzogen wird. Dabei kann der Kern aus irgend einem geeigneten Material bestehen, beispielsweise auch aus einem faserverstärkten Kunststoff. Vorzugsweise wird als Kern ein Material verwendet, welches mit dem erfindungsgemässen Vergussmaterial kompatibel ist und insbesondere mit diesem eine chemische Bindung eingehen kann. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn der Kern aus einem nicht modifizierten Giessharz und der Überzug aus einem erfindungsgemäss modifizierten Giessharz besteht. Im weiteren ist es möglich, dass das erfindungsgemässe Vergussmaterial auf einen Kern angegossen wird, und der Kern mit der Polymermatrix des Vergussmaterials keine chemische Bindung eingeht, dass aber aufgrund des Schrumpfdruckes des Vergussmaterials eine genügend starke mechanisch Verbindung zwischen dem Kern und dem angegossenen Teil entsteht. Die folgenden Beispiel erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

a) Verkapselung eines Silikonöls:

[0035] 15 Gramm eines Gemisches eines linearen Dimethylsiloxans (Baysilone M-1000, der Firma GE-Bayer Silikon, D-Leverkusen) mit einer Viskosität von 1000 cSt bei 20°C werden in 90 Gramm eines flüssigen nicht-gehärteten Melamin-Formaldehydharz-Ausgangsgemisches dispergiert, bis das Silikonöl eine durchschnittlichen Tröpfengröße im Bereich von 10 µm - 50 µm erreicht hat. Die Dispersion wird anschliessend durch eine Düse fein versprüht und bei einer Temperatur von 150°C teilweise ausgehärtet, so dass ein rieselfähiges Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von 5 µm - 100 µm erhalten wird.

b) Herstellung der Vergussmasse:

[0036] 10.0 Gramm des pulverigen gemäss a) erhaltenen verkapselten Silikonöls werden in 100 Teile der flüssigen Epoxidharzformulierung EP 1020-6 QMEST (CIBA SC AG, Basel) bis zur gleichmässigen Verteilung eingemischt. Die Epoxidharzformulierung enthält 62 Gew.-% silanisiertes Quarzmehl. Das Giessharz wird in einem Rezipienten evakuiert und in eine auf 80°C heisse Giessform unter Vakuum vergossen. Nach einer Gelierzeit von 4 Stunden bei 80°C werden die Prüfkörper der Giessform entnommen und bei 140°C während 10 Stunden nachgehärtet. Dabei erhält man ein 4 mm dicke Platte, welche zu Prüfkörpern verarbeitet wird.

[0037] c) Testmethode für die Messung der Hydrophobie, des Hydrophobieerhalts und der Hydrophobiewiederkehr sowie Vergleichsergebnisse zwischen dem (i) aus gehärteten Giessharz *mit* Zusatz des verkapselten Silikonöls und (ii) aus gehärteten Giessharz *ohne* Zusatz des verkapselten Silikonöls hergestellten Prüfkörpern.

[0038] Zur Prüfung des elektrischen Verhaltens der (i) aus der erfindungsgemässen Vergussmasse hergestellten Prüfkörper mit den (ii) aus der konventionellen Vergussmasse hergestellten Prüfkörper, werden die beiden Prüfkörper einer elektrischen Corona-Entladung während einer Zeitdauer von mindestens 20 Minuten ausgesetzt. Dabei wird vorübergehend die Oberflächenhydrophobie vermindert oder gänzlich zerstört, worauf anschliessend eine Hydrophobie-Erholung einsetzt. Die Hydrophobie wird in an sich bekannter Weise mit dem Dynamischen Vorrückwinkel mit Wasser in Grad (°) gemessen. Je grösser der Vorrückwinkel, umso höher die Hydrophobie. Die gemessenen Dynamischen Vorrückwinkel für erfindungsgemässen gehärteten Vergussmassen bzw. Prüfkörper sowie die Vergleichswerte für die vergleichbaren konventionellen Prüfkörper sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften der beiden Prüfkörper sind im wesentlichen in vergleichbarer Grössenordnung und liegen in jedem Fall wesentlich über den erforderlichen Gebrauchswerten.

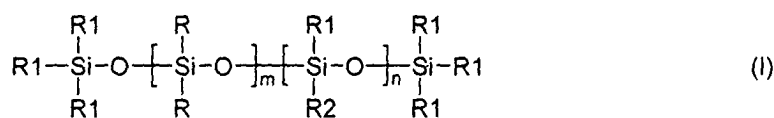
Tabelle 1

	Dynamischer Vorrückwinkel (Wasser, in °) Prüfkörper gemäss Beispiel 1(b)	Dynamischer Vorrückwinkel (Wasser, in °) Prüfkörper ohne Zusatz von verkapseltem Silikonöl
Grundhydrophobie (ohne Corona-Entladung)	95	115
Hydrophobie direkt nach der Corona-Entladung	Null	50
Hydrophobie nach 20 h	40	80
Hydrophobie nach 100 h	50	90
Hydrophobie nach 200 h	50	100
Hydrophobie nach 300 h	50	100
Hydrophobie nach 400 h	50	110
Hydrophobie nach 500 h	50	110

[0039] Ersetzt man im Beispiel das Silikonöl durch ein fluoriertes lineares Dimethylsiloxan, so erhält man vergleichbare Resultate.

Patentansprüche

1. Flüssige oder pastöse Vergussmasse auf der Basis eines polymeren Matrixharzes oder eines Gemisches solcher Harze, für die Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Vergussmasse in gleichmässiger Verteilung eine ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen in verkapselter Form enthält.
2. Vergussmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese ein duroplastisch härtpbares Giessharzsystem darstellt, vorzugsweise auf der Basis eines duroplastisch härtpbaren Polykondensats, eines duroplastisch härtpbaren Polyadduktes und/oder einer Mischform derselben.
3. Vergussmasse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixharz ausgewählt ist aus der Gruppe der härtpbaren Phenol/Formaldehyd Kunststoffe, Harnstoff/Formaldehyd-Kunststoffe, Melamin/Formaldehyd-Kunststoffe, Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmassen, ungesättigten Polyesterharze, DAP-Harze, Polyimide, Polybenzimidazole, Epoxidharzen oder vernetzten Polyurethane (PUR), und vorzugsweise ein aromatisches und/oder cycloaliphatisches Epoxidharze und/oder eine PUR-Giessmasse darstellt.
4. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese ein aromatisches und/oder cycloaliphatisches Epoxidharz darstellt und mindestens eine vernetzend wirkende Glycidylverbindung enthält, welche mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen im Molekül aufweist, vorzugsweise ein Gemisch von solchen Polyglycidylverbindungen, vorzugsweise ein Gemisch von Diglycidyl- und Triglycidylverbindungen.
5. Vergussmasse nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glycidylverbindung ein Molekulargewicht zwischen 200 und 1200, insbesondere zwischen 200 und 1000 aufweist und ihr Epoxidgehalt mindestens drei Äquivalente pro Kilogramm der Verbindung beträgt, vorzugsweise mindestens vier Äquivalente pro Kilogramm und insbesondere mindestens fünf Äquivalente pro Kilogramm.
6. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese mindestens einen Füllstoffe enthält, vorzugsweise Quarzmehl, Aluminiumoxid und/oder Dolomit, vorzugsweise einen mit einer Silanisierung versehenen Füllstoff.
7. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophobierend wirkende Verbindung einen fließfähigen fluorierten und/oder chlorierten Kohlenwasserstoff, welcher -CH₂-Einheiten und/oder -CHF-Einheiten, -CF₂-Einheiten, -CF₃-Einheiten, -CHCl-Einheiten, -C(Cl)₂-Einheiten und/oder -C(Cl)₃-Einheiten aufweist oder ein cyclisches, lineares oder verzweigtes fließfähiges Organopolysiloxan darstellt.
8. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophobierend wirkende Verbindung eine Viskosität im Bereich von 50 cSt bis 10'000 cSt, vorzugsweise im Bereich von 100 cSt bis 10'000 cSt und vorzugsweise im Bereich von 500 cSt bis 3'000 cSt, gemessen gemäss DIN 53 019 bei 20°C, aufweist.
9. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophobierend wirkende Verbindung eine Verbindung, bzw. ein Verbindungsgemisch, der allgemeinen Formel (I) :



darstellt, worin

- R unabhängig voneinander einen gegebenenfalls chlorierten und/oder fluorierten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, (C₁-C₄)-Alkylaryl oder Aryl;
- R₁ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R oder R₂, wobei gegebenenfalls zwei an verschiedene Si-Atome gebundene endständige Substituenten R₁ zusammen genommen für ein Sauerstoffatom stehen (= cyclische Verbindung);
- R₂ eine der Bedeutungen von R, oder Wasserstoff, oder einen Rest - (A)_r-CH=CH₂;

A einen Rest $-C_sH_{2s}-$, vorzugsweise $-(CH_2)_s-$, worin
s eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1;
r Null oder eins;
m durchschnittlich von Null bis 5000;
n durchschnittlich von Null bis 100;

bedeuten, wobei die Summe von $[m+n]$ für nicht-cyclische Verbindungen mindestens 20, vorzugsweise mindestens 50 beträgt, und die Gruppen $-[Si(R)(R)O]-$ und $-[Si(R_1)(R_2)O]-$ in beliebiger Reihenfolge im Molekül angeordnet sind.

10. Vergussmasse nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Verbindung der Formel (I)

R unabhängig voneinander einen gegebenenfalls fluorierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl; vorzugsweise 3,3,3- Trifluoropropyl, Monofluoromethyl, Difluoromethyl oder Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen; vorzugsweise Methyl oder Phenyl, vorzugsweise Methyl;
m durchschnittlich 20 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 1500;
n durchschnittlich 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20;

bedeuten, wobei die Summe von $[m+n]$ für nicht-cyclische Verbindungen durchschnittlich im Bereich von 20 bis 5000, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 1500, liegt, und die Gruppen $-[Si(R)(R)O]-$ und $-[Si(R_1)(R_2)O]-$ in beliebiger Reihenfolge im Molekül angeordnet sind.

11. Vergussmasse nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (I) eine cyclische Verbindung darstellt, welche aus $-[Si(R)(R)O]-$ und/oder $-[Si(R_1)(R_2)O]-$ Einheiten zusammengesetzt ist, und welche einen Ring mit 4 bis 12 solcher Einheiten, vorzugsweise mit 4 bis 8 solcher Siloxy-Einheiten bildet.

12. Vergussmasse nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (I) ein cyclisches Polydimethylsiloxan mit 4 bis 8 Siloxy-Einheiten oder ein cyclisches Organohydrogenpolysiloxane oder ein cyclisches Organovinylpolysiloxan darstellt.

13. Vergussmasse nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Verbindung der Formel (I) R_2 sowohl Wasserstoff als auch $-A-CH=CH_2$ bedeutet, wobei R_2 pro Molekül nur entweder Wasserstoff oder $-A-CH=CH_2$ bedeutet, und diese beiden separat verkapselten Verbindungen mindestens in äquimolaren Mengen in der Vergussmasse zusammen mit mindestens einer Komplexverbindung oder einem Gemisch von Komplexverbindungen aus der Gruppe der Rhodium-, Nickel-, Palladium- und/oder Platinmetalle, anwesend sind.

14. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-13, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Verkapselung der hydrophobierend wirkenden Verbindung oder Verbindungen, ein duroplastisch härtpbares Giessharzsystem nach einem der Ansprüche 2-4, vorzugsweise auf der Basis eines duroplastisch härtpbaren Polykondensats, eines duroplastisch härtpbaren Polyadduktes und/oder einer Mischform derselben, verwendet wird.

15. Vergussmasse nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Verkapselung der hydrophobierend wirkenden Verbindung oder Verbindungen ein Melamin/Formaldehyd-Harz, eine härtpbare Melamin/Phenol/Formaldehyd-Formmasse, ein Epoxidharz und/oder ein vernetztes Polyurethan verwendet wird.

16. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis Wandmaterial zu der zu verkapselnden Verbindung im Bereich von 10:1 bis 2:1, vorzugsweise im Bereich von 6:1 bis 3:1 liegt und insbesondere etwa 4:1 beträgt.

17. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verkapselte Material, bzw. die Teilchen, welche verkapselten Verbindung(en) enthalten, einen Teilchendurchmesser von $2\mu m$ - $1000\mu m$, vorzugsweise $5\mu m$ - $500\mu m$, und vorzugsweise $5\mu m$ - $100\mu m$, aufweisen.

18. Vergussmasse nach einem der Ansprüche 1-17, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0.1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0.25 Gew.-% bis 5 Gew.-%, und vorzugsweise 0.25 Gew.-% - 3 Gew.-%, an hydrophobierend wirkender Verbindung enthält.

19. Verfahren zur Herstellung von flüssigen oder pastösen Vergussmassen auf Basis polymerer Matrixharze für die

Herstellung von selbstheilenden elektrischen Isolierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man (a) eine ausgewählte hydrophobierend wirkende Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1-13 in einem geeigneten Verkapselungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 14-17 verkapselt und zumindest teilweise aushärtet, und (b) das verkapselte Material in ein geeignetes flüssiges oder pastöses polymeres Matrixharz gemäss Anspruch 17 in gleichmässiger Verteilung dispergiert.

20. Verwendung einer Vergussmasse gemäss einem der Ansprüche 1-18 zur Herstellung von Hochspannungsisolierung für den Freilufteinsatz, insbesondere für die Herstellung von Freiluftisolatoren bei Hochspannungsleitungen als Langstab-, Verbund- und Kappenisolatoren sowie für Stützisolatoren im Mittelspannungsbereich, in der Herstellung von Isolierungen bei Freiluft-Leistungsschaltern, Messwandlern, Durchführungen und Ableitern, im Schaltanlagenbau, in Leistungsschaltern, Tockentransformatoren und elektrischen Maschinen, als Beschichtungsmaterialien für Transistoren und andere Halbleiterelemente, zum Imprägnieren von elektrischen Bauteilen und/oder als Korrosionsschutz für metallische Bauteile.

21. Die nach Anspruch 20 behandelten Bauteile.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 81 0540

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 15 70 922 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 19. März 1970 (1970-03-19) * das ganze Dokument *	1, 19, 20	H01B3/30
X	DE 15 90 958 A (VEREINIGTE DRAHT- UND KABELWERKE AG) 6. Mai 1970 (1970-05-06) * das ganze Dokument *	1, 19, 20	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 260 (C-254), 29. November 1984 (1984-11-29) & JP 59 136348 A (SUMITOMO KAGAKU KOGYO KK; OTHERS: 01), 4. August 1984 (1984-08-04) * Zusammenfassung *	1, 19, 20	
A	US 5 212 218 A (RINEHART WILLIAM M) 18. Mai 1993 (1993-05-18) * das ganze Dokument *	1-21	
D, A	US 5 306 747 A (ITO HIROMI ET AL) 26. April 1994 (1994-04-26) * das ganze Dokument *	1-21	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) H01B
D, A	US 4 537 803 A (STUDNIARZ STANLEY A ET AL) 27. August 1985 (1985-08-27) * das ganze Dokument *	1-21	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2000	Prüfer Shade, M
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P44C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 81 0540

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1570922 A	19-03-1970	US 3446741 A	27-05-1969
DE 1590958 A	06-05-1970	FR 1545506 A NO 118753 B	09-02-1970
JP 59136348 A	04-08-1984	JP 1785705 C JP 4072859 B	31-08-1993 19-11-1992
US 5212218 A	18-05-1993	CA 2074217 A	16-04-1993
US 5306747 A	26-04-1994	JP 2028213 A JP 2011654 A JP 2608107 B KR 9301988 B US 5157061 A	30-01-1990 16-01-1990 07-05-1997 20-03-1993 20-10-1992
US 4537803 A	27-08-1985	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82