(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2015 (25.06.2015)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/090935 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 59/68 (2006.01) *C08G 59/12* (2006.01)
H01B 3/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/076202

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 2014 (02.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102013226705.3
19. Dezember 2013 (19.12.2013) DE

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: **SWIATKOWSKI, Gernot**; Schuckertdamm 350, 13629 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

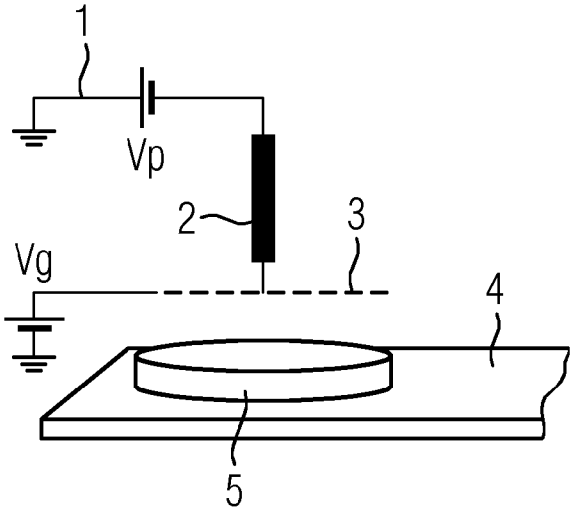
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: BREAKDOWN-RESISTANT AND ANTI-ARCING CAST RESIN COMPOSITION

(54) Bezeichnung : DURCHSCHLAG- UND ÜBERSCHLAGSICHERE GIESSHARZZUSAMMENSETZUNG

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an insulator cast resin composition at least comprising a resin component and a curing component. The resin component contains at least one glycidyl ester epoxy resin, and the composition additionally comprises at least one imidazole compound.

(57) Zusammenfassung: Durchschlag- und überschlagsichere Gießharzzusammensetzung Die vorliegende Erfindung betrifft eine Isolator Gießharzzusammensetzung mindestens aufweisend eine Harz- und eine Härterkomponente, wobei die Harzkomponente mindestens ein Glycidylesterepoxidharz und die Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Imidazolverbindung umfasst.

WO 2015/090935 A1

Beschreibung

Durchschlag- und überschlagsichere Gießharzzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Isolator Gießharzzusammensetzung mindestens aufweisend eine Harz- und eine Härterkomponente, wobei die Harzkomponente mindestens ein Glycidylesterepoxidharz und die Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Imidazolverbindung umfasst.

Der verlässliche Transport elektrischer Energie stellt heutzutage aufgrund der vermehrten Erzeugung von Strom in dezentral organisierten Energiequellen eine immer größere Herausforderung dar. Die Verteilung des erzeugten Stroms wird dabei im Wesentlichen durch elektrische Schaltanlagen gewährleistet, deren einwandfreies Funktionieren eine der Grundvoraussetzungen für ein stabiles Stromnetz darstellt. Dies gilt insbesondere für Hoch- und Höchstspannungsanlagen, welche für eine möglichst verlustfreie Stromweiterleitung immer noch das Mittel der Wahl darstellen. Diese Anlagen können dabei als Freiluftschaltanlagen oder als gasisolierte Schaltanlagen ausgeführt werden, wobei im Bereich der gasisolierten Anlagen erhöhte Sicherheitsanforderungen bestehen. Dies ist dadurch bedingt, da die Komponentendichte dieses Anlagentyps deutlich höher liegt als bei den vorgenannten Freiluftanlagen.

Eine wesentliche funktionale und sicherheitsrelevante Komponente des Anlagenaufbaus stellen Isolatoren dar, welche dafür sorgen, dass die einzelnen Stromschienen des Schaltfeldes der Anlage verlässlich voneinander getrennt, d.h. elektrisch isoliert, verlaufen. Als Materialien durchgesetzt haben sich dabei Isolatoren auf Basis polymerisierter Harze (Isolierharze), welche selbst bei kleinen Schichtdicken sehr geringe elektrischen Leitfähigkeiten, eine gute mechanische Beständigkeit und zudem noch gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Im Stand der Technik sind beispielsweise Zusammensetzungen beschrieben, welche verbesserte mechanische und elektrische Eigenschaften aufweisen. So beschreibt zum Beispiel die DE 10 2009 053 253 A1 eine Zusammensetzung eines Isolierharzsystems für Isolierstoffe in Schaltanlagen, wobei das Isolierharzsystem ein Harz auf Epoxidbasis sowie anorganische Oxyd-Nanopartikel umfasst. Diese Zusammensetzung kann zu verbesserten mechanischen und elektrischen Eigenschaften beitragen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Isolierharzzusammensetzung bereitzustellen, welche bei gleichbleibend guter Verarbeitbarkeit verbesserte elektrische Eigenschaften aufweist und insbesondere die Durschlags- und Überschlagsicherheit daraus hergestellter Isolatoren erhöht. Desweiteren ist es die Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung verbesserter Isolatoren aus dieser erfindungsgemäßen Isolierharzzusammensetzung bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 1. Besondere Ausführungsformen der Erfindung werden in den Unteransprüchen wiedergegeben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Isolator Gießharzzusammensetzung mindestens aufweisend eine Harz- und eine Härterkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente mindestens ein Glycidylesterepoxidharz und die Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Imidazolverbindung umfasst, im Vergleich zu Stand der Technik-Zusammensetzungen zu deutlich verbesserten Überschlags- und Durchschlags-Eigenschaften führt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist somit in der Lage effektiv Kurzschlüsse zwischen isolierten Anlagenteilen zu verhindern und kann derart zu einer längeren Lebensdauer und höheren Ausfallsicherheit elektrischer Anlagen beitragen. Somit kann die erfindungsgemäße Isolator-Zusammensetzung insbesondere beim Betrieb von Gleichspannungs-(DC)Anlagen vorteilhafterweise eingesetzt werden. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, können diese verbesserten

elektrischen Eigenschaften der Zusammensetzung auf einen verbesserten Ladungsabbau der Isolatorzusammensetzungen zurückgeführt werden. Wie insbesondere auch in den Beispielen gezeigt, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum Beispiel elektrische Oberflächenladungen deutlich schneller abbauen. Diese elektrischen Ladungen können sich durch den hohen dielektrischen Widerstand der Zusammensetzung bedingt auf der Oberfläche des Isolators anreichern, welches zu einer Felderhöhung im Isolator und anschließend zu Durch- bzw. Überschlägen führen kann. Der schnellere Ladungsabbau dabei wird im Vergleich zu Harzzusammensetzungen erreicht, welche kein Glycidylesterepoxidharz und keine Imidazolverbindungen oder nur die Harzkomponente aufweisen. Der verbesserte Ladungsabbau wird dabei hochwahrscheinlich durch eine direkte chemische Interaktion der Imidazolverbindungen mit dem Glycidylesterepoxidharz im Rahmen der Härtung des Glycidylesterepoxidharzes ermöglicht. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, können die Imidazolverbindungen mit dem Glycidylesterepoxidharz unter Ausbildung zumindest teilweise leitfähiger, höhermolekularer Verbindungen reagieren, welche sich durch einen kontrollierbaren und verbesserten Ladungs- und/oder Spannungsabbau auszeichnen. Dadurch können Isolatoren, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung aufweisen, die Oberflächenladungen schneller abbauen, welches zu einer geringeren elektrischen Materialbelastung der Zusammensetzung führt. Durch den schnelleren Ladungsabbau kann die dielektrische Alterung des Isolators verringert und so insgesamt höhere Standzeiten des Isolators realisiert werden. Diese Verbesserung kann dabei ohne Einbußen der sonstigen mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung erreicht werden. Desweiteren ist es mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch möglich, geringere Aufbauhöhen eines Isolators bei gleichbleibender Ausfallsicherheit zu realisieren.

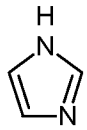
Eine Isolator Gießharzzusammensetzung im Sinne der Erfindung ist eine Zusammensetzung, welches mindestens eine Harz - und eine Härterkomponente umfasst. Das Harz liegt zumindest in Teilbereichen der Verarbeitung gießfähig, d. h. niederviskos

oder flüssig, vor und kann derart durch Gießen in unterschiedliche Formen gebracht werden. Üblicherweise reagieren zumindest die Harz- und die Härterkomponente der Zusammensetzung miteinander unter Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Derart härtet die Zusammensetzung (das Harz) in den Formen aus und kann anschließend entformt werden. Erfindungsgemäße Isolator Gießharzzusammensetzungen weisen Isolatoreigenschaften auf, wenn sie bei 20°C einen spezifischen elektrischer Volumen-Widerstand (Volumen-Resistivität) von größer oder gleich 10^{12} Ω/cm, bevorzugt von größer oder gleich 10^{14} Ω/cm, desweiteren bevorzugt von 10^{16} Ω/cm aufweisen. Die Volumen-Resistivitäten der meisten Werkstoffe sind tabelliert oder können nach dem den Fachmann bekannten Methoden bestimmt werden. Desweiteren können die Gießharzzusammensetzungen noch dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe wie Füllstoffe (Glasfasern, Glaspartikel, Glimmer o. ä.), Haftvermittler, Entschäumer, Katalysatoren, Trenn- oder Fließmittel aufweisen.

Als Harz- und Härterkomponente kommen die dem Fachmann bekannten Kombinationen aus Glycidylesterepoxidharz und entsprechenden Härterkomponenten in Betracht. Einsetzbare Glycidylesterepoxidharze können dabei aus Reaktionen organischer mehrbasiger Säuren und Epichlorhydrin, β-Methylepichlorhydrin, Glycidol und/oder ähnlichen Halogenepoxiden erhalten werden. Die organischen mehrbasigen Säuren können dabei sowohl ein aliphatisches, ein cycloaliphatisches wie auch ein aromatisches Grundgerüst aufweisen. Auch Mischungen unterschiedlicher Glycidylesterepoxidharze sind erfindungsgemäß in der Zusammensetzung einsetzbar. Als Härterkomponente dem Fachmann geläufig sind beispielsweise Phenolharzhärtungsmittel, Polyaminhärtungsmittel, Polycarbonsäurehärtungsmittel und dergleichen. Speziell Phenolharzhärtungsmittel können Phenolnovolakharz, Bisphenolnovolakharz, Poly-p-vinylphenol umfassen. Polyaminhärtungsmittel können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe umfassed Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dicyandiamid, Polyamidamin, Polyamidharz, Ketiminverbindung, Isophorondiamin, m-

Xylendiamin, m-Phenylendiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, N-Aminoethylpiperazin,4,4'-Diaminodiphenylmethan,4,4'-Diamino- 3,3'-diethyldiphenylmethan, Diaminodiphenylsulfon und dergleichen. Insbesondere können generell auch Polycarbonsäurehärtungs-mittel aus der Gruppe der organischen Anhydride eingesetzt werden. Es lassen sich auch Mischungen der unterschiedlichen Härtungsmittel einsetzen.

Imidazolverbindung im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, welche mindestens eine 1,3-Diaza-2,4-cyclopentadien-Einheit der Form



im Molekül aufweisen, wobei die substitutionsfähigen Wasserstoffe der Verbindung unabhängig voneinander durch gleiche oder verschiedene organischer Reste R substituiert sein können. Die organischen Reste R können unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Halogen, Alkohol, Aldehyd, Carbonsäure, Cyano, Isocyano, nicht substituierte oder substituierte C1-C30 Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante kann die Zusammensetzung ein Glycidylesterepoxidharz umfassen, wobei das Glycidylesterepoxidharz folgender Formel (I) entspricht:

$$R(COOCH_2CHOCH_2)_n \qquad \text{Formel (I)},$$

wobei n = 2, 3 oder 4 und
R = C4 bis C10 substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heteroalkyl, Aryl, Heteroaryl. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Nutzung von Glycidylesterepoxidharz nach obiger Formel zu mechanisch stabilen Isolatoren führt, welche zudem einen schnellen Ladungsabbau aufweisen können. Die Härtungsreaktion verläuft

zudem schnell und Formteile lassen sich zudem leicht entformen. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, kann sich durch die Wahl von Glycidylesterepoxidharzen mit mehreren Epoxygruppen und oben angegebenen Substitutionsmuster eine effektive Vernetzung des Harzes unter gleichzeitig bevorzugter Wechselwirkung mit der Imidazolverbindung ergeben. Derart lassen sich die Leitfähigkeit und auch der Ladungsabbau auf Isolatoren steuern und eine verlängerte Lebensdauer und Durchschlag- und Überschlagsicherheit erhalten. Die Einstellung der Leitfähigkeit scheint dabei insbesondere auch eine Funktion der sterischen Ausdehnung des Grundgerüstes R zu sein. Insbesondere können dabei cyclische aliphatische oder aromatische Verbindungen zu bevorzugten Glycidylesterepoxidharzen führen.

In einer alternativen Ausführungsmöglichkeit kann die Harzkomponente der Formel (I) entsprechen, wobei n = 2 und R eine substituierte oder unsubstituierte C6 Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Arylgruppe ist. Insbesondere die cyclischen C6-Verbindungen können als Harzkomponente mit den Imidazolen zu vernetzten Harzen reagieren, welche besonders vorteilhafte elektrische Eigenschaften aufweisen. Dies kann insbesondere ein schneller Ladungsabbau sein, welcher zudem noch eine äußerst geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen kann. Dies kann zu einer besonders hohen Ausfallsicherheit, insbesondere auch im Bereich gasisolierter Schaltanlagen beitragen.

In einer weiteren Ausführungsvariante der Zusammensetzung kann die Imidazolverbindung an der 2 Position durch eine C1 bis C8 Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylgruppe substituiert sein. Einen besonderen Anteil an der verbesserten Leitfähigkeit vernetzter Glycidylesterepoxidharze kann sich durch den Einsatz oben genannter Imidazolverbindungen ergeben. Insbesondere scheinen die angegebenen Substituenten in der 2 Position in der Lage, trotz geringen Einfluss auf die mechanischen Parameter des vernetzten Harzes und unter Beibehaltung der vorteilhaften Reaktionsgeschwin-

digkeit, zu einer wesentlich Verbesserung im Ladungsabbau beitragen zu können. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, kann sich dieser Effekt hochwahrscheinlich durch die resultierenden HOMO/LUMO-Lagen und durch die besonderen sterischen Eigenschaften der an 2 Position substituierten Imidazolverbindungen ergeben.

In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann die Imidazolverbindung mindestens an zwei Stellen des Imidazol-Grundgerüstes durch eine C1 bis C8 Alkyl-, Alkenyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylgruppe substituiert sein. Desweiteren haben sich Imidazolverbindungen als besonders geeignet erwiesen, welche mindestens zwei Substituenten am Imidazolgrundgerüst tragen. Diese Verbindungen können sich durch gute mechanische Festigkeiten, eine kontrollierbare Vernetzungsreaktion und gute elektrische Eigenschaften des resultierenden Isolators auszeichnen. Größere Substituenten am Imidazolgrundgerüst können für die elektrischen Eigenschaften nachteilig sein.

In einer besonderen Ausführungsform können insbesondere Imidazolverbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2-methylimidazol, 2-undecylimidazol, 2-heptadecylimidazol, 1,2-dimethylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, 2-phenylimidazol, 2-phenyl-4-methylimidazol, 1-benzyl-2-methylimidazol, 1-benzyl-2-phenylimidazol eingesetzt werden. Diese Imidazolverbindungen haben sich als sehr geeignet erwiesen, die Standzeiten von Isolatoren deutlich zu erhöhen.

In einer besonderen Ausführungsform können insbesondere Imidazolverbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1-cyanoethyl-2-methylimidazol, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazol, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazol eingesetzt werden. Diese Imidazolverbindungen haben sich als sehr geeignet erwiesen, die Standzeiten von Isolatoren deutlich zu erhöhen.

In einer besonderen Ausführungsform können insbesondere Imidazolverbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2-phenyl-4,5-dihydroxy methylimidazol, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol eingesetzt werden. Diese Imidazolverbindungen haben sich als sehr geeignet erwiesen, die Standzeiten von Isolatoren deutlich zu erhöhen.

In einer besonderen Ausführungsform können insbesondere Imidazolverbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend 2-methylimidazolin, 2-phenylimidazolin eingesetzt werden. Diese Imidazolverbindungen haben sich als sehr geeignet erwiesen, die Standzeiten von Isolatoren deutlich zu erhöhen.

Desweiteren kann in einem zusätzlichen Aspekt der Zusammensetzung das Imidazol aus der Gruppe umfassend 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2,4-Dimethylimidazol ausgesucht sein. Diese Imidazolverbindungen, welche sich durch eine oder zwei Methyl-Substituenten am Imidazol-Grundgerüst auszeichnen, zeigen einen sehr schnellen Ladungsabbau und, im Vergleich zu den reinen Glycidylesterepoxidharzen, nur unwesentlich veränderte mechanische Eigenschaften. Als Resultat ergibt sich, dass die resultieren Isolatoren im Vergleich zu den Standard-Isolatoren unter elektrischer Belastung deutlich höhere Standzeiten aufweisen.

In einer alternativen Ausführungsmöglichkeit kann die Zusammensetzung eine Imidazolverbindung in einer Konzentration von größer oder gleich 0,01 Gewichts-% und kleiner oder gleich 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Harzkomponente enthalten. Diese Imidazolmenge hat sich als besonders geeignet erwiese, um zu einen beschleunigten Ladungsabbau elektrisch beanspruchter Isolatoren beitragen zu können. Desweiteren beeinflusst dieser Anteil an Imidazolverbindungen die Härtungsreaktion nur unwesentlich, welches zu vernetzten Glycidylesterepoxidharzen führen kann, welche nur unwesentlich in ihrer mechanischen Belastbarkeit beeinträchtigt sind. Kleinere Imidazolmengen sind nicht erfindungsgemäß, da der Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit dann zu gering sein könnte. Hö-

here Konzentrationen können zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen. Bevorzugt kann eine Imidazolverbindung in einer Konzentration von größer oder gleich 0,1 Gewichts-% und kleiner oder gleich 8 Gewichts-%, desweiteren bevorzugt in einer Konzentration von größer oder gleich 1,0 Gewichts-% und kleiner oder gleich 6 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Harzkomponente enthalten sein.

In einer weiteren Charakteristik kann die Härterkomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthal-säureanhydrid, Methylnadicanhydrid, hydriertes Methyl-nadicanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthal-säureanhydrid und Mischungen daraus. Aus der Gruppe der möglichen Härterkomponenten haben sich die Anhydrid-Härter als besonders geeignet erwiesen. Insbesondere die Anhydrid-Härter können in Kombination mit den erfindungsgemäß eingesetzten Glycidylesterepoxidharzen und den Imidazolverbindungen zu mechanische stabilen, vernetzten Harzen führen, welche zudem noch verbesserte elektrische Eigenschaften aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von anorganischen Füllstoffen sein. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass insbesondere Zusammensetzungen, welche im Wesentlichen frei von weiteren Füllstoffen sind, die verbesserten elektrischen Eigenschaften aufweisen. Die insgesamt einsetzbaren Füllstoffe wurden weiter oben angegeben. Im Wesentlichen frei von weiteren Füllstoffen ist die Zusammensetzung dann, wenn diese weniger al 10 Gew-%, bevorzugt weniger als 5 Gew-%, desweiteren bevorzugt weniger als 2,5 Gew-% an Füllstoffen aufweist. Insbesondere können dabei auch unter Füllstoffen diejenigen Substanzen verstanden werden, welche nicht zur Gruppe der Glycidylesterepoxidharze, Imidazolverbindungen und Härter gehören. Der analytische Nachweis der einzelnen Stoffe ist dabei dem Fachmann bekannt.

Desweiteren erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gießharz-Isolators umfassend die Schritte:

a) Vorwärmen einer Mischung aus einem Glycidylesterepoxidharz und einer Härterkomponente,

b) Hinzugeben einer Imidazolverbindung und optional weiterer Zuschlagsstoffe unter Rühren,

c) Entgasen der Reaktionsmischung aus Schritt b),

d) Gießen der entgasten Reaktionsmischung aus Schritt c) in eine Form,

e) Härten der vergossenen Reaktionsmischung unter Hitzeeinwirkung. Dieses Verfahren hat sich zur Herstellung mechanische stabiler Gießharz-Isolatoren mit verbesserten elektrischen Eigenschaften als besonders einfach, kostengünstig und reproduzierbar erwiesen. Insbesondere können die derart hergestellten Gießharz-Isolatoren einen deutlich verbesserten Spannungs-/Ladungsabbau zeigen, welches unter elektrischer Belastung zu höheren Standzeiten der Gießharz-Isolatoren führen kann. Insbesondere können im Rahmen des Schrittes a) die Mischungen auf Temperaturen von größer oder gleich 10 °C und kleiner oder gleich 100 °C, bevorzugt auf größer oder gleich 20 °C und kleiner oder gleich 80 °C und desweiteren auf größer oder gleich 20 °C und kleiner oder gleich 60 °C vorgewärmt werden. Dieses kann die Zugabe der erfindungsgemäßen Imidazolverbindungen und ggf. weiterer Zuschlagsstoffe erleichtern. Desweiteren kann das Entgasen der Mischung in Schritt c) unter Unterdruck erfolgen. Dadurch können Lufteinschüsse in dem ausgehärteten Glycidylesterepoxidharz vermieden werden, welches zu einer verbesserten mechanischen Beständigkeit des Isolators beitragen kann. Das Härten der vergossenen Reaktionsmischung kann insbesondere unter erhöhter Temperatur für mehrere Stunden erfolgen. Vorteilhafterweise können die Temperaturen dabei größer oder gleich 40 °C betragen und die Härtung über länger als 3 h durchgeführt werden. Dies kann zu mechanisch sehr stabilen und ausreagierten Glycidylesterepoxidharzen führen.

Des Weiteren kann in einer zusätzlichen Ausgestaltung des Verfahrens in einem weiteren Verfahrensschritt f) die Ober-

flächenrauigkeit des gehärteten Isolators auf größer oder gleich 1 µm und kleiner oder gleich 40 µm eingestellt werden. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik genannten Glycidylesterepoxidharzen können durch die erfindungsgemäßen verbesserten elektrischen Eigenschaften des Isolators auch Oberflächenbehandlungen durchgeführt werden, ohne dass die elektrischen Eigenschaften des Isolators sich verändern. Üblicherweise befinden sich auf Stand der Technik Isolatoren elektrisch leitfähigere Schichten, welche durch Verunreinigungen und Nebenprodukte des Vernetzungsprozesses herrühren. Entfernt man diese Schichten zum Beispiel zur Ausbildung einer definierten Oberflächenrauigkeit, so führt dies im Allgemeinen zu verschlechterten elektrischen Eigenschaften. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, lässt sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Isolatoren die Oberfläche ohne Verlust der günstigen elektrischen Eigenschaften modifizieren. Dies aus dem Grund, da der Isolator eine gleichbleibende elektrische Leitfähigkeit aufweist. Der oben angegebene Rauigkeitsbereich hat sich dabei zum Erhalt besonders langer Standzeiten als besonders günstig erwiesen. Dies wahrscheinlich durch eine besonders vorteilhafte Oberflächen-/Volumen-Relation. Die Oberflächenrauigkeit kann dabei durch die dem Fachmann bekannten Verfahren eingestellt werden. Dies beispielsweise durch Schmirgeln, Aufrauen, Sandstrahlen, Wasserstrahlen, Lasern etc. Bevorzugt kann die Oberflächenrauigkeit des gehärteten Isolators zudem auf größer oder gleich 2 µm und kleiner oder gleich 20 µm eingestellt werden. Dies kann zu einer verbesserten Durch- und/oder Überschlagsicherheit beitragen.

Zusätzlich kann in einem weiteren Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens das Härten der Reaktionsmischung in Schritt e) bei Temperaturen von größer oder gleich 50 °C und kleiner oder gleich 200 °C erfolgen. Insbesondere kann ein Härtungsschritt im oben angegebenen Temperaturbereich zu einer vorteilhaften mechanischen und elektrischen Nachbehandlung des Materials beitragen. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein können dabei noch nicht reagierte Gruppen nachreagieren und

eine gleichmäßigere Verteilung der einzelnen Bestandteile im Isolator erreicht werden. Zweckmäßigerweise kann der Nachbehandlungsschritt länger als 10 h, bevorzugt länger als 15 h und desweiteren bevorzugt länger als 20 h betragen. Dies kann zu besonders mechanisch stabilen Isolatoren führen. Die Temperatur im Rahmen der Härtung kann dabei über die gesamte Zeitspanne konstant oder variabel sein. So können beispielsweise gestufte Temperaturprogramme gefahren werden. Denkbar sind beispielsweise aufsteigende oder absteigende Temperaturrampen. Vorteilhafterweise kann die Härtung unter aufsteigenden Temperaturrampen in einem Temperaturbereich von größer oder gleich 60 °C und kleiner oder gleich 180 °C, desweiteren bevorzugt von größer oder gleich 75 °C und kleiner oder gleich 170 °C erfolgen.

Weiterhin ist im Sinne der Erfindung ein Isolator, welcher nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isolatoren können sich durch verbesserte elektrische Eigenschaften, insbesondere eine verbesserte Durchschlag- und Überschlagsicherheit auszeichnen. Diese verbesserten elektrischen Eigenschaften können dabei unter Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. Dies kann zu längeren Standzeiten der Isolatoren beitragen, welches sich insbesondere bei Isolatoren in DC-Anlagen standzeitenverlängernd auswirken kann.

Erfindungsgemäß ist weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen Isolators in elektrischen Schaltanlagen. Die erfindungsgemäßen Isolatoren lassen sich vorzugsweise in elektrischen Schaltanlagen einsetzen. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn auf kleinem Raum mehrere Stromschienen einer Anlage zusammenkommen und eine erhöhte Gefahr eines Über- oder Durchschlages besteht. In diesen Fällen können die verbesserten elektrischen Eigenschaften des Isolators zu einer verbesserten Anlagensicherheit und -Standzeit beitragen.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung kann der erfindungsgemäße Isolator in elektrischen Schaltanlagen verwendet werden,

wobei die Schaltanlage eine Hochspannungsanlage ist. Vorteilhafterweise kann die erfindungsgemäße Isolator Gießharzzusammensetzung zu einer verbesserten Betriebssicherheit von Hochspannungsanlagen beitragen. Insbesondere bei diesen Anlagen ergibt sich ein erhöhtes Risiko elektrischer Isolator-Über- oder Durchschläge, welche durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Isolator Gießharzzusammensetzung verringert werden können. Insbesondere kann der erfindungsgemäße Isolator in DC-Hochspannungsanlagen zu einer Standzeitverlängerung beitragen.

Die oben beschriebenen Eigenschaften, Merkmale und Vorteile dieser Erfindung sowie die Art und Weise, wie diese erreicht werden, werden klarer und deutlicher verständlich im Zusammenhang mit der folgenden Beschreibung der Ausführungsbeispiele, die im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert werden.

Die elektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Isolator Gießharzzusammensetzung werden nachfolgend anhand von Figuren näher erläutert. Die Figuren zeigen

Fig. 1a schematisch einen Aufbau zur elektrischen Aufladung von Isolator-Oberflächen;

Fig. 1b schematischen einen Aufbau zur Messung der Oberflächenspannung eines Isolators;

Fig. 2 den Spannungsabfall bei 40 °C einer Gießharzzusammensetzung ohne Imidazol-Komponente als Funktion der Zeit,

Fig. 3 den Spannungsabfall bei 40 °C einer erfindungsgemäßen Gießharzzusammensetzung mit 2,4 Teilen Imidazol als Funktion der Zeit,

Fig. 4 den Spannungsabfall bei 20 °C einer erfindungsgemäßen Gießharzzusammensetzung mit 1,2 Teilen 1,2-Dimethylimidazol als Funktion der Zeit,

Fig. 5 den Spannungsabfall bei 20 °C einer erfindungsgemäßen Gießharzzusammensetzung mit 2,4 Teilen 1,2-Dimethylimidazol als Funktion der Zeit,

Fig. 6 den Spannungsabfall bei 40 °C einer erfindungsgemäßen Gießharzzusammensetzung mit 2,4 Teilen 2-Ethyl-4-methylimidazol als Funktion der Zeit.

Figur 1a zeigt einen Versuchsaufbau zur elektrischen Aufladung von Probenkörperoberflächen über eine Korona-Entladung. Dargestellt ist ein Isolator Probenkörper (5), welcher eine zylindrische Geometrie aufweist und auf einem Tisch (4) liegt. Oberhalb des Probenkörpers (5)befindet sich ein Gitter (3). Durch einen Spannungsgenerator (1) wird mittels einer stabförmigen Sonde (2), welche an ihrer Spitze eine Nadelspitze oder einen sehr dünnen Draht aufweist, eine Ladungsdifferenz auf den Probenkörper (5) aufgebracht. Die Dicke des Probenkörpers kann üblicherweise 2, 5 oder 10 mm betragen und der Probenkörperdurchmesser kann zwischen 40 oder 80 mm liegen. Die Ladung der Oberfläche erfolgt unter Atmosphärendruck an klimatisierter Luft (RH zwischen 10% und 90%). Die maximal erhältliche Oberflächenspannung auf der Probenkörperoberfläche beträgt 3 kV.

Figur 1b zeigt den Aufbau zur Bestimmung der Oberflächenspannung eines Probenkörpers. Dargestellt ist der (zylindrische) Probenkörper (5), dessen Oberflächenspannung über eine Sonde (7), welche an eine Voltmeter (6) angeschlossen ist, gemessen wird. Durch wiederholte Messungen lässt sich der Oberflächenspannungsabbau über die Zeit verfolgen.

Beispiele:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung des Probenkörpers:

Es wird ein 4 mm hoher und 8 cm breiter zylindrischer Probenkörper aus

100 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäurediglycidylester und 102 Gewichtsteilen Methylnadicanhydrid hergestellt,

indem das Methylnadicanhydrid auf 60 °C vorgewärmt wird. Dazu gibt man auf 80°C vorgewärmte Glycidylesterharz. Die Mischung wird 2 Minuten unter Vakuum und Rühren entgast, anschließend wird die Mischung in auf 80°C erwärmte Formen gegossen. Die Mischung wird mittels eines Härtungsprogramms (80°C 2h – 100°C 2 h – 130°C 1 h – 150°C 12 h) ausgehärtet und nach erkalten entformt.

Der Probenkörper wird mit einer Oberflächenladung versehen und der Abbau der Oberflächenladung über die Zeit verfolgt (siehe Figur 2). Im Vergleich zu Probenkörper mit einer Imidazolverbindung ergibt sich ein deutlich verschlechterter Abbau der Oberflächenladung. Extrapoliert erhält man einen Abbau der Oberflächenladung nach ca. 40.000 h, während bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit Imidazol ein deutlich schnellerer Ladungsabbau gefunden wird (extrapoliert ca. 150-170 h). In den erfindungsgemäßen Isolatorzusammensetzungen erhält man einen ca. 90%igen Ladungsabbau schon nach ca. 50 h.

Beispiel 2

Herstellung des Probenkörpers:

Es wird ein 4 mm hoher und 8 cm breiter zylindrischer Probenkörper aus

100 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäurediglycidylester,
102 Gewichtsteilen Methylnadicanhydrid und
2,4 Gewichtsteilen Imidazol (bezogen auf Glycidylesterharz)

indem das Methylnadicanhydrid und das Imidazol bei 60°C unter Rühren gelöst werden. Dazu gibt man auf 80°C vorgewärmte Glycidylesterharz. Die Mischung wird 2 Minuten unter Vakuum und Rühren entgast, anschließend wird die Mischung in auf 80°C erwärmte Formen gegossen. Die Mischung wird mittels eines Härtungsprogramms (80°C 2h - 100°C 2 h - 130°C 1 h - 150°C 12 h) ausgehärtet und nach erkalten entformt.

Der Probenkörper wird mit einer Oberflächenladung versehen und der Abbau der Oberflächenladung über die Zeit verfolgt (siehe Figur 3). Im Vergleich zu Probenkörper ohne Imidazolkomponente ergibt sich ein deutlich verbesserter Abbau der Oberflächenladung.

Beispiel 3

Herstellung des Probenkörpers:

Es wird ein 4 mm hoher und 8 cm breiter zylindrischer Probenkörper aus

100 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäurediglycidylester,
102 Gewichtsteilen Methylnadicanhydrid und
1,2 Gewichtsteilen 1,2-Dimethylimidazol (bezogen auf Glycidylesterharz) hergestellt,

indem das Methylnadicanhydrid und das 1,2-Dimethylimidazol bei 60°C unter Rühren gelöst werden. Dazu gibt man auf 80°C vorgewärmte Glycidylesterharz. Die Mischung wird 2 Minuten unter Vakuum und Rühren entgast, anschließend wird die Mischung in auf 80°C erwärmte Formen gegossen. Die Mischung wird mittels eines Härtungsprogramms (80°C 2h - 100°C 2 h -

130°C 1 h - 150°C 12 h) ausgehärtet und nach erkalten entformt.

Der Probenkörper wird mit einer Oberflächenladung versehen und der Abbau der Oberflächenladung über die Zeit verfolgt (siehe Figur 4). Im Vergleich zu Probenkörper ohne Imidazolkomponente ergibt sich ein deutlich verbesserter Abbau der Oberflächenladung.

Beispiel 4

Herstellung des Probenkörpers:

Es wird ein 4 mm hoher und 8 cm breiter zylindrischer Probenkörper aus

100 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäurediglycidylester,
102 Gewichtsteilen Methylnadicanhydrid,
2,4 Gewichtsteilen 1,2-Dimethylimidazol (bezogen auf Glycidylesterharz)und
65 Gewichtsprozent Aluminiumoxid (bezogen auf Glycidylesterharz) hergestellt,

indem das Methylnadicanhydrid und das 1,2-Dimethylimidazol bei 60°C unter Rühren gelöst werden. Dazu gibt man auf 80°C vorgewärmte Glycidylesterharz. Die Mischung wird 2 Minuten unter Vakuum und Rühren entgast, anschließend wird die Mischung in auf 80°C erwärmte Formen gegossen. Die Mischung wird mittels eines Härtungsprogramms (80°C 2h - 100°C 2 h - 130°C 1 h - 150°C 12 h) ausgehärtet und nach erkalten entformt.

Der Probenkörper wird mit einer Oberflächenladung versehen und der Abbau der Oberflächenladung über die Zeit verfolgt (siehe Figur 5). Im Vergleich zu Probenkörper ohne Imidazolkomponente ergibt sich ein deutlich verbesserter Abbau der Oberflächenladung.

Beispiel 5

Herstellung des Probenkörpers:

Es wird ein 4 mm hoher und 8 cm breiter zylindrischer Probenkörper aus

100 Gewichtsteilen Glycidylesterharz,
102 Gewichtsteilen Methylnadicanhydrid und
2,4 Gewichtsteilen 2-Ethyl-4-methylimidazol (bezogen auf Glycidylesterharz)

indem das Methylnadicanhydrid und das 2-Ethyl-4-methyl-imidazol bei 60°C unter Rühren gelöst werden. Dazu gibt man auf 80°C vorgewärmte Glycidylesterharz. Die Mischung wird 2 Minuten unter Vakuum und Rühren entgast, anschließend wird die Mischung in auf 80°C erwärmte Formen gegossen. Die Mischung wird mittels eines Härtungsprogramms (80°C 2h - 100°C 2 h - 130°C 1 h - 150°C 12 h) ausgehärtet und nach erkalten entformt.

Der Probenkörper wird mit einer Oberflächenladung versehen und der Abbau der Oberflächenladung über die Zeit verfolgt (siehe Figur 6). Im Vergleich zu Probenkörper ohne Imidazolkomponente ergibt sich ein deutlich verbesserter Abbau der Oberflächenladung.

Obwohl die Erfindung im Detail durch das bevorzugte Ausführungsbeispiel näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht durch die offenbarten Beispiele eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den Schutzumfang der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Isolator Gießharzzusammensetzung mindestens aufweisend eine Harz- und eine Härterkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzkomponente mindestens ein Glycidylesterepoxidharz und die Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Imidazolverbindung umfasst.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Glycidylesterepoxidharz folgender Formel (I) entspricht:

$$R(COOCH_2CHOCH_2)_n \qquad \text{Formel(I)},$$

wobei n = 2, 3 oder 4 und
R = C4 bis C10 substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heteroalkyl, Aryl, Heteroaryl.

3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Harzkomponente der Formel (I) entspricht, wobei n = 2 und R eine substituierte oder unsubstituierte C6 Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Arylgruppe ist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Imidazolverbindung an der 2 Position durch eine C1 bis C8 Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylgruppe substituiert ist.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Imidazolverbindung mindestens an zwei Stellen des Imidazol-Grundgerüstes durch eine C1 bis C8 Alkyl-, Alkenyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Arylgruppe substituiert ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Imidazol ausgesucht ist aus der Gruppe umfassend 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2,4-Dimethylimidazol.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung eine Imidazolverbindung in einer Konzentration von größer oder gleich 0,01 Gewichts-% und kleiner oder gleich 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Harzkomponente enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Härterkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthal-säureanhydrid, Methylnadicanhydrid, hydriertes Methyl-nadicanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthal-säureanhydrid und Mischungen daraus.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von anorganischen Füllstoffen ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Gießharz-Isolators umfassend die Schritte:

a) Vorwärmen einer Mischung aus einem Glycidylesterepoxidharz und einer Härterkomponente,
b) Hinzugeben einer Imidazolverbindung und optional weiterer Zuschlagsstoffe unter Rühren,
c) Entgasen der Reaktionsmischung aus Schritt b),
d) Gießen der entgasten Reaktionsmischung aus Schritt c) in eine Form,
e) Härten der vergossenen Reaktionsmischung unter Hitzeeinwirkung.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei in einem weiteren Verfahrensschritt f) die Oberflächenrauigkeit des gehärteten Isolators auf größer oder gleich 1 µm und kleiner oder gleich 40 µm eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei das Härten der Reaktionsmischung in Schritt e) bei Temperaturen von größer oder gleich 50 °C und kleiner oder gleich 200 °C erfolgt.

13. Isolator, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

14. Verwendung eines Isolators nach Anspruch 13 in elektrischen Schaltanlagen.

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die Schaltanlage eine Hochspannungsanlage ist.

FIG 1

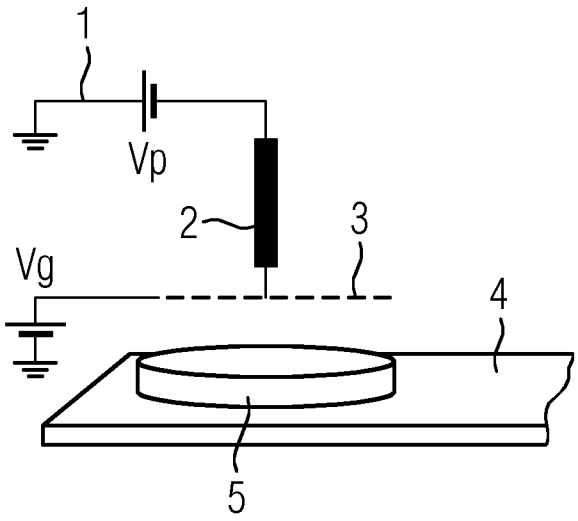


FIG 2

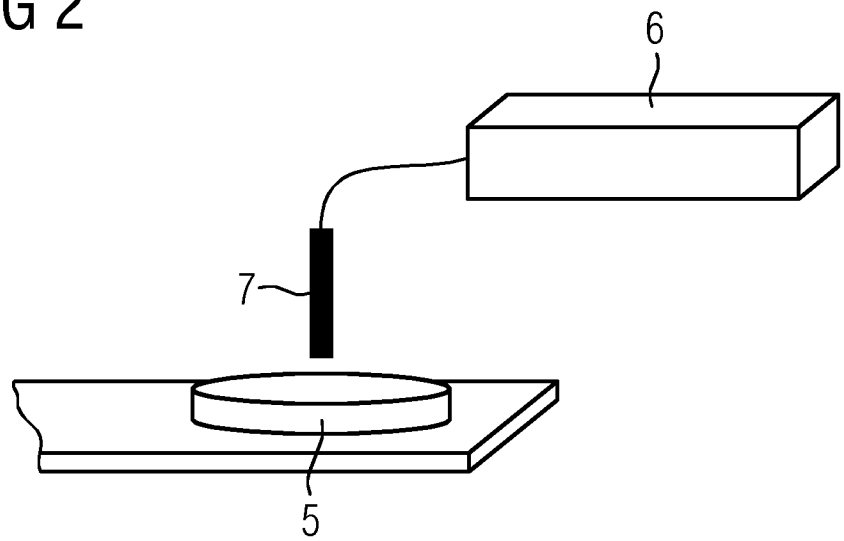


FIG 3

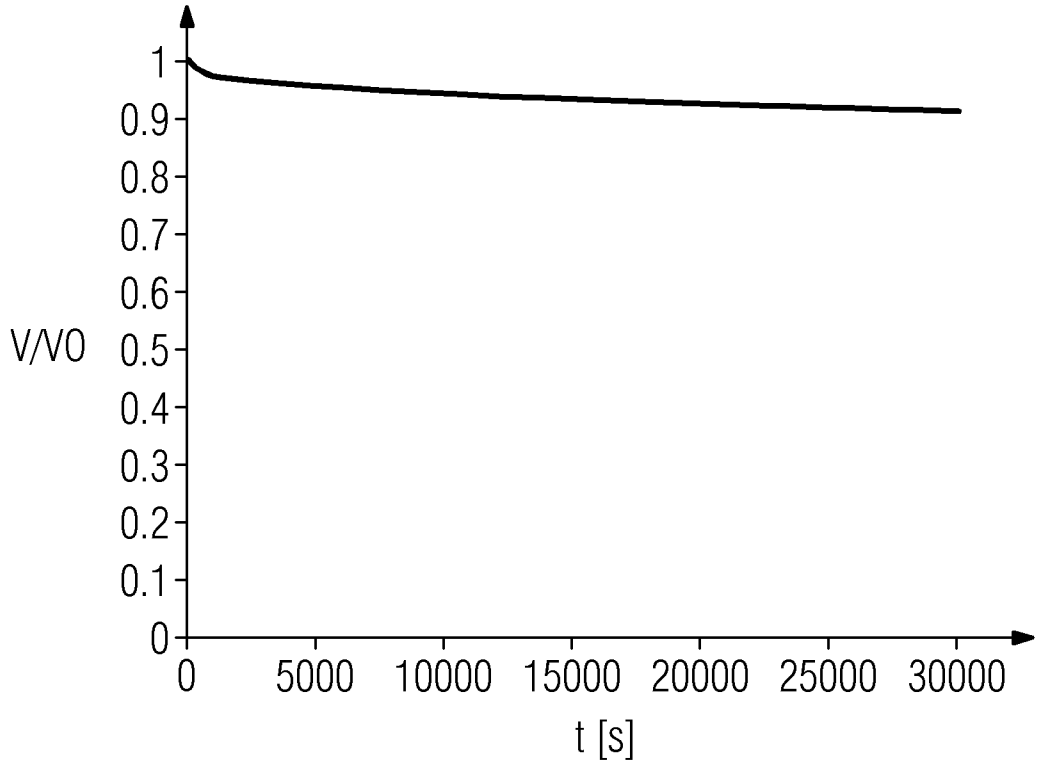

V/V0
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
t [s]

FIG 4

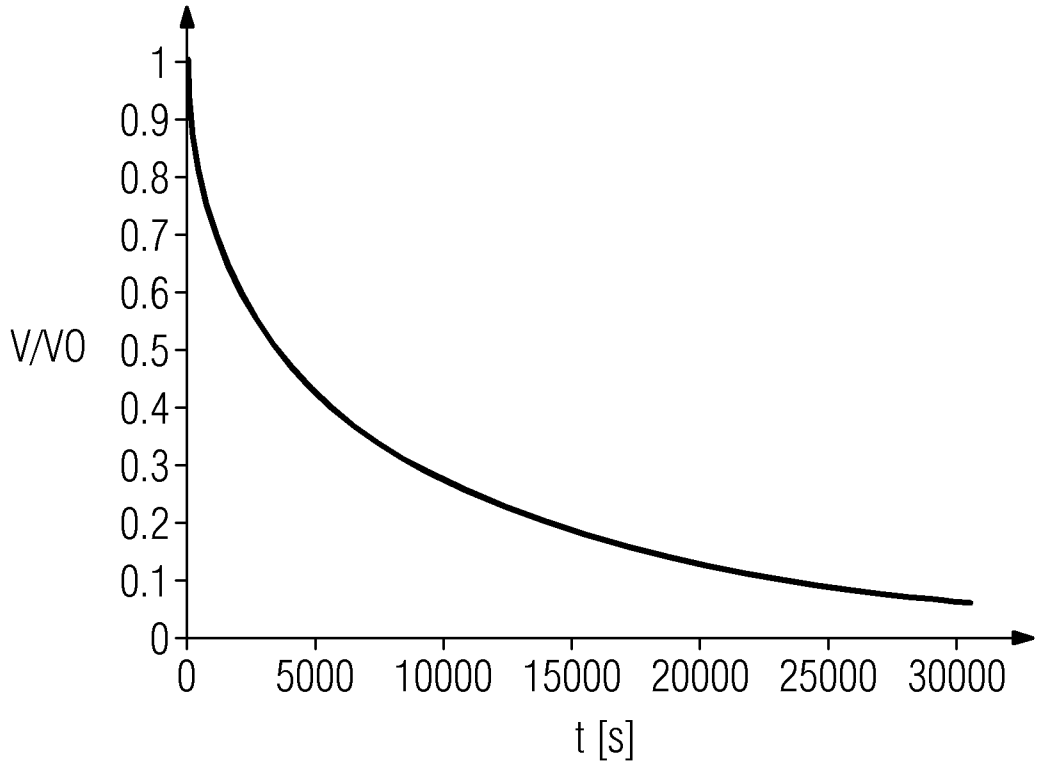

V/V0
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
t [s]

FIG 5

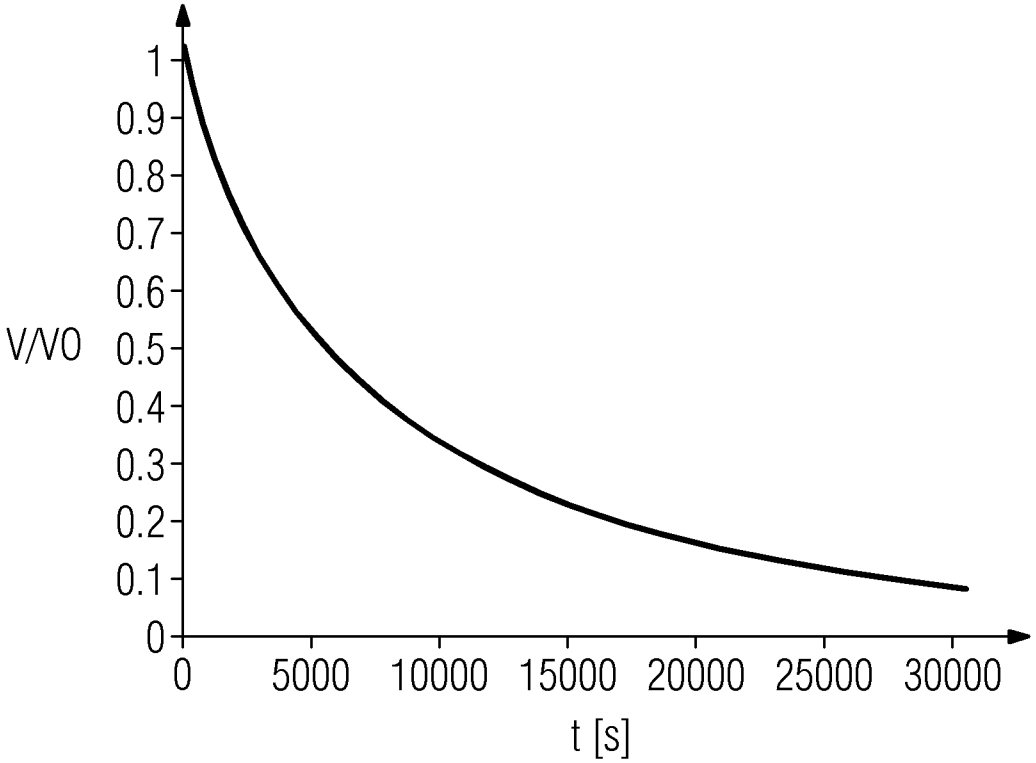

V/V0
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
t [s]

FIG 6

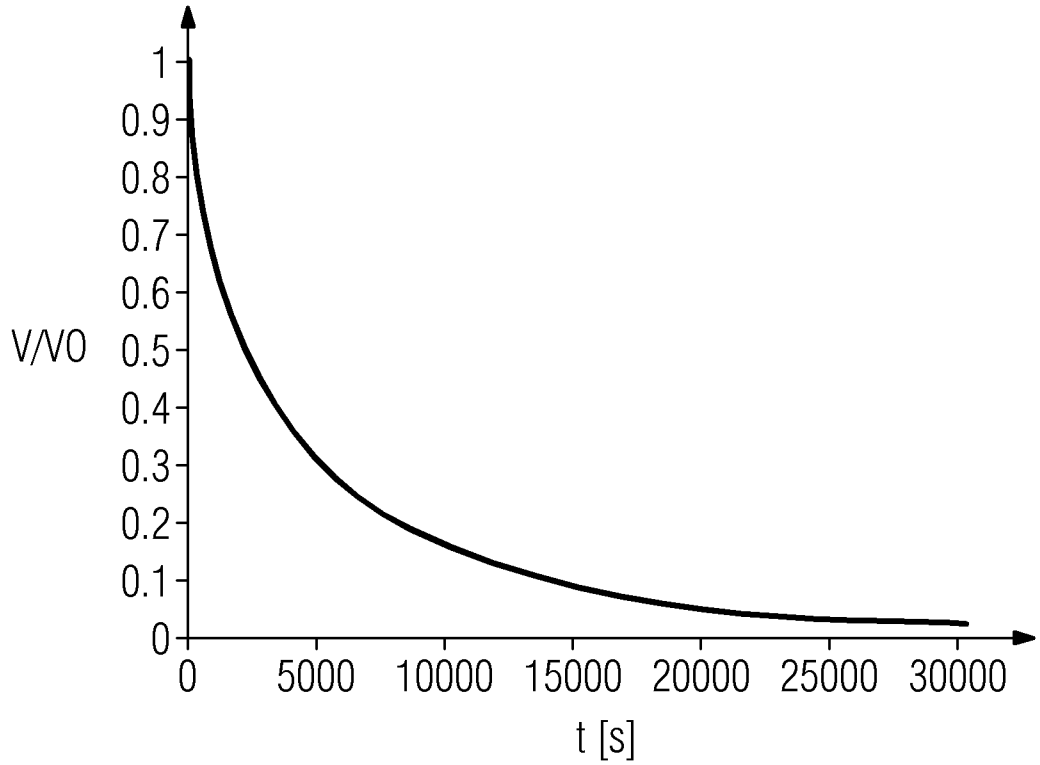
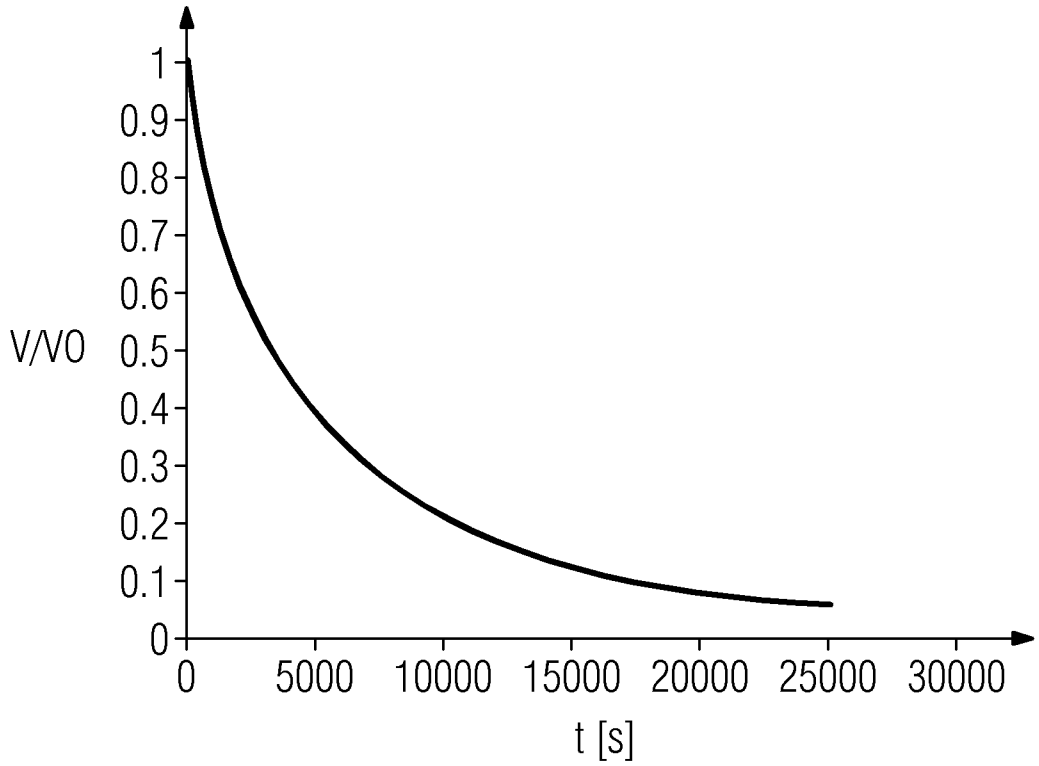

V/V0
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
t [s]

FIG 7


V/V0
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
t [s]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G59/68 H01B3/40 C08G59/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/55254 A1 (VANTICO AG [CH]; BEISELE CHRISTIAN [DE]) 21 September 2000 (2000-09-21)	1-8,10, 12-15
A	page 7, line 2 page 12; examples A1,A3 page 13; examples B1-B3 page 17, line 1 - line 3 claims 1-8 -----	9,11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 2015	11/02/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Siemens, Thomas

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/076202

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0055254 A1	21-09-2000	CA 2365510 A1	21-09-2000
		EP 1165688 A1	02-01-2002
		ES 2276676 T3	01-07-2007
		JP 4798848 B2	19-10-2011
		JP 2002539313 A	19-11-2002
		US 6638567 B1	28-10-2003
		WO 0055254 A1	21-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/076202

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G59/68 H01B3/40 C08G59/12
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G H01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/55254 A1 (VANTICO AG [CH]; BEISELE CHRISTIAN [DE]) 21. September 2000 (2000-09-21)	1-8,10, 12-15
A	Seite 7, Zeile 2 Seite 12; Beispiele A1,A3 Seite 13; Beispiele B1-B3 Seite 17, Zeile 1 - Zeile 3 Ansprüche 1-8	9,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2015	11/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Siemens, Thomas

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/076202

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0055254 A1	21-09-2000	CA 2365510 A1	21-09-2000
		EP 1165688 A1	02-01-2002
		ES 2276676 T3	01-07-2007
		JP 4798848 B2	19-10-2011
		JP 2002539313 A	19-11-2002
		US 6638567 B1	28-10-2003
		WO 0055254 A1	21-09-2000