

(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
01. Oktober 2020 (01.10.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/193323 A1

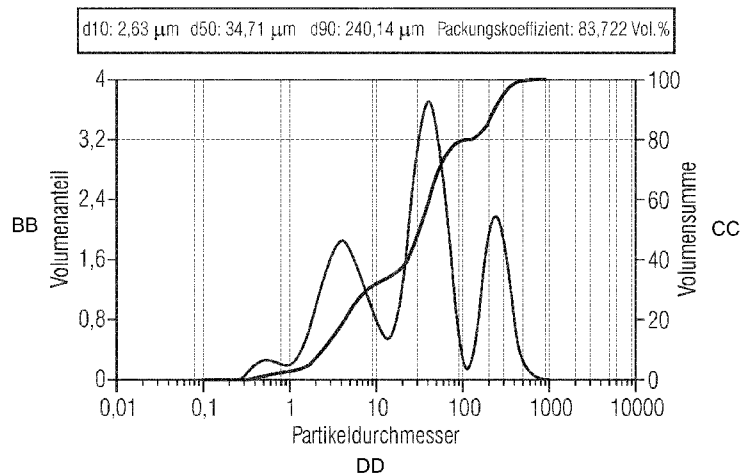
- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01B 3/40 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Werner-von-Siemens-Straße 1, 80333 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/057499
- (72) Erfinder: **ESSER-RANK, Karsten**; Schöne Aussicht 1, 63628 Bad Soden-Salmünster-Ahl (DE). **HUBER, Jürgen**; Am Heiligenholz 6, 91058 Erlangen (DE). **KERN, Stefan**; Wilhelm-Busch-Str. 6, 60431 Frankfurt am Main (DE). **ÜBLER, Matthias**; Stockauer Weg 8, 92289 Ursensollen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2020 (18.03.2020)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2019 204 191.4
27. März 2019 (27.03.2019) 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: CASTING RESIN, MOULDING MATERIAL THEREFROM, USE THEREFOR, AND ELECTRICAL INSULATION

(54) Bezeichnung: GIESSHARZ, FORMSTOFF DARAUS, VERWENDUNG DAZU UND EINE ELEKTRISCHE ISOLIERUNG

FIG 1

AA



AA Packing coefficient
BB Volume fraction
CC Total volume
DD Particle diameter

(57) Abstract: The invention relates to a novel composition of a casting resin and to the use thereof in hot-curing electrical potting, as used for example in the production of insulation, for example for gas-insulated switchgears, electrical components such as transformers, insulators, capacitors, coils and modules. The invention also relates to a moulding material which is obtainable from the casting resin, to electrical insulation which comprises this moulding material, and to the use of such a moulding material. In particular the tetramodality of the microfillers used together with the average particle sizes classified into decimal powers results in an excellent packing density and exhibits surprisingly good workability and flow behaviour at the highest filler contents up to 95 wt%. With the invention, it is possible for the first time to use such high-filler and thus highly thermally conductive casting resins in the aforementioned systems for



WO 2020/193323 A1

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)

automatic pressure gelation processes and/or in a (vacuum) circulation casting system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine neuartige Zusammensetzung eines Gießharzes und die Verwendung davon beim heißhärtenden Elektroverguss, wie er beispielsweise bei der Herstellung von Isolationen, beispielsweise für gasisolierte Schaltanlagen, elektrotechnische Bauteile wie Transformatoren, Isolatoren, Kondensatoren, Spulen und Baugruppen eingesetzt wird. Außerdem betrifft die Erfindung einen Formstoff, der aus dem Gießharz erhältlich ist, sowie eine elektrische Isolierung, die diesen Formstoff umfasst und die Verwendung eines derartigen Formstoffes. Insbesondere die Tetramodalität der eingesetzten Mikrofüllstoffe mit den in 10er Potenzen abgestuften mittleren Partikelgrößen führt zu einer hervorragenden Packungsdichte und zeigt überraschend gute Verarbeitbarkeit und Fließverhalten bei höchsten Füllgraden bis zu 95 Gew%. Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, derart hochgefüllte und damit hoch-wärmeleitfähige Gießharze in den eingangs genannten Anlagen für Automatisches Druck-Gelieverfahren -ADG- und/oder in einer (Vakuum-)Umlaufgießanlage -UGA- einzusetzen.

Beschreibung

Gießharz, Formstoff daraus, Verwendung dazu und eine elektrische Isolierung

5

Die Erfindung betrifft eine neuartige Zusammensetzung eines Gießharzes und die Verwendung davon beim heißhärtenden Elektroverguss, wie er beispielsweise bei der Herstellung von Isolationen, beispielsweise für gasisolierte Schaltanlagen, elektrotechnische Bauteile wie Transformatoren, Isolatoren, Kondensatoren, Spulen und Baugruppen eingesetzt wird. Außerdem betrifft die Erfindung einen Formstoff, der aus dem Gießharz erhältlich ist, sowie eine elektrische Isolierung, die diesen Formstoff umfasst und die Verwendung eines derartigen Formstoffes.

10
15

Derartige Gießharze sind, insbesondere als Epoxidharze, für den Verguss elektrischer oder elektronischer Bauteile bekannt.

20

In gasisolierten Schaltanlagen kommt es während des Betriebs zur Erwärmung der stromführenden Teile, der so genannten Hauptstrombahn. Die Wärmeentwicklung resultiert aus der Verlustleistung der Hauptstrombahn aufgrund des Widerstands. Der Widerstand setzt sich aus verschiedenen Bestandteilen zusammen, zum einen aus den Leitungswiderständen der stromführenden Teile selbst, bestimmt durch deren Querschnitt, Länge und Leitmaterial, zum anderen durch die Übergangswiderstände an den Kontaktstellen zwischen verschiedenen Teilen der Hauptstrombahn. Dabei besitzen vor allem nicht feste Kontaktstellen an beweglichen Teilen der Strombahn - z.B. den Kontakten und/oder Kontaktsystemen der Vakuumschaltröhre - hohe Widerstände, die zu hohen lokalen Erwärmungen, den so genannten „hot spots“, führen. Die Erwärmung ist die begrenzende Größe bei der Auslegung der Schaltanlage für einen bestimmten Bemessungsstrom, da bestimmte, durch Normen vorgegebene Temperaturen an stromführenden Bauteilen nicht überschritten werden dürfen. Um die Erwärmung in der Anlage zu minimieren und einen möglichst hohen Bemessungsstrom zu ermöglichen, ist es

25
30
35

daher notwendig, zum einen den Widerstand der Hauptstrombahn so gering wie möglich zu halten und zum anderen die Wärmeabfuhr durch die drei Arten des Wärmetransports - Wärmestrahlung, Konvektion und Konduktion - zu maximieren.

5

Da die Bauteile unter hoher elektrischer Spannung im Betrieb stehen und ein elektrischer Isolierstoff zur Befestigung an nicht-spannungsführenden Bauteilen benötigt wird, kommen zu festen Isolier-Formstoffen härtbare Gießharzmassen zum Ein-

10

satz. Gießharze besitzen den Vorteil, dass sie in der Regel preiswert sind und hohe Gestaltungsflexibilität besitzen, weil sie flüssig vergossen, gegebenenfalls auch angeliert werden können und dann in der Form durch geeignete Maßnahmen wie Temperatur und/oder Strahlung zum Duroplasten aushärten.

15

Mittel- und hochgefüllte Gießharze auf Epoxidharzbasis für den heißhärtenden Elektroverguss, die bei Temperaturen im Bereich von 80°C bis 200°C aushärten, haben in der Regel eine reaktionsstöchiometrisch korrekt gemischte Flüssigkomponente, die Diepoxidharz, Härter, Flexibilisator, Beschleuniger und Additive umfasst. Die dafür geeigneten Diepoxidharze sind allgemein bekannt, beispielsweise handelt es sich um Diglycidylether-Diepoxidharze, beispielsweise um Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F-Epoxidharze und/oder um Novolake.

20

25

Als Härter für das Gießharz können beispielsweise Härterkomponenten des Typus Anhydridhärter, wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Methylnetrahydrophthalsäureanhydrid, und/oder ein sonstiges anhydridisches Derivat und/oder beliebige Kombinationen und Mischungen der vorgenannten Verbindungsklassen eingesetzt werden. Insbesondere haben sich als Härter ungeeignet die als toxisch bekannten und anerkannten Verbindungen, wie insbesondere Derivate auf Cyanat - und/oder Isocyanat-Basis, erwiesen.

30

35

Dazu werden Mikrofüllstoffen mit Partikeldurchmessern im Bereich von 0,2-1000 µm eingearbeitet. Diese Mikrofüllstoffe

sind oftmals Silizium- und/oder Aluminiumoxid(e). Da gehärtete mittel- und hochgefüllte Harzformkörper als spröde, nicht-duktiler Werkstoffe mit nur geringen oder keinen linear-elastischen Eigenschaften gelten, wird den Formulierungen
5 sehr oft ein nicht unerheblicher Anteil an Flexibilisator von 4-20 Gewichtsteilen, bezogen auf die füllstofffreie Harzmatrix, zugemischt, um die bruchmechanischen Eigenschaften des Werkstoffes zu erhöhen.

10 Gießharze werden für elektrische Bauteile, die in Hochspannung/Mittelspannung ab 1 kV, stehen, eingesetzt. Der Verguss bildet beispielsweise die Isolation oder zumindest Teile der Isolation.

15 Viele verschiedene Gießharze gehören heute zum Stand der Technik in der Elektroindustrie und übernehmen meist isolierende, stützende oder dichtende Aufgaben. Ebenfalls gehört es zum Stand der Technik, dass metallische oder Kunststoffbauteile mit eingegossen werden. Die Gießharze sind mit mineralischen Füllstoffen, z.B. Quarzmehl und/oder Quarzgut (kristallines und/oder amorphes Siliziumdioxid, SiO_2) oder Aluminiumoxid oder Elektrokorunden gefüllt. Generell ist die Verringerung des Harzanteils, die Harzabmagerung, wünschenswert,
20 weil meist die Füllstoffe billiger sind als das Harz.

25 Gängige, kommerziell erhältliche Gießharze erreichen typischerweise Wärmeleitfähigkeiten um 1 W/mK wenn die Viskositäten für einen Serieneinsatz im Automatischen-Druck-Gelieren-ADG - Verfahren, und/oder für eine Vakuum-Umlaufgießanlage -
30 UGA- tauglich sind. Ebenfalls weist der gehärtete Formstoff vorteilhafterweise hohe mechanische Festigkeit auf, bei gleichzeitig guten bruchmechanischen Eigenschaften. Dazu ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Sedimentationsneigung der Füllstoffe im warmen oder heißen Gießharz gering ist,
35 insbesondere für die Verwendung in komplexen Aufbereitungs- und Dosieranlagen und schlussendlich zur Herstellung qualitativ hochwertiger, homogener Formstoffe und Formstoff-Bauteile.

Stand der Technik sind auch Gießharze, die hohe Wärmeleitfähigkeiten erreichen durch einen extrem hohen Füllstoffgehalt, beispielsweise aus Aluminiumoxid, mit teilweise eingesetzten Partikelgrößen bis 3000µm, jedoch besitzen derartige Harze schlechte bruchmechanische Eigenschaften, weisen hohe Viskositäten auf und sind beispielsweise für Spaltvergüsse untauglich, wodurch die Serientauglichkeit der entsprechenden Gießharze verhindert ist.

Formstoffe aus derartigen Gießharzen tragen somit einen Teil bei, um die Verlustleistung an den Behälter oder andere kühlere Anlagenbereiche abzuführen, jedoch ist die absolut abgeführte Verlustwärme aufgrund der schlechten Formstoffwärmeleitfähigkeit gering.

Es gibt verschiedene Ansätze, um die Abwärme in kühlere Anlagenbereiche zu leiten, wie beispielsweise Erhöhung des Leitungsquerschnitts der Hauptstrombahn und/oder das Schaffen größerer innerer Gasräume, wodurch das Gasvolumen und die Kühloberfläche verbessert werden. Dabei wird zusätzlicher Bauraum und/oder zusätzliches Material erforderlich.

Die bekannten Maßnahmen benötigen jedoch meist merklich mehr Bauraum, verursachen zusätzliche Materialkosten, Montageaufwand und können in Summe recht wenig Verlustwärme aus dem metallisch gekapselten Behälter leiten.

Die kommerziell erhältlichen Gießharze haben eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit. Diese beträgt oft nur 1W/mK oder weniger.

Deshalb findet der Wärmeaustausch in den betroffenen Isolationen primär über Konvektion und/oder Wärmestrahlung statt, weil die Wärmeabfuhr über die Wärmeleitfähigkeit des isolierenden Harzes zu gering ist. Dabei wäre die Wärmeabfuhr in kühlere Anlagenbereiche über die Wärmeleitung innerhalb der Isolation, insbesondere der Formstoffe, sehr effizient.

Durch die Zugabe von Mikrofüllstoff, insbesondere wärmeleitfähiger Partikel, kann die Wärmeleitfähigkeit eines Formstoff-

fes gezielt erhöht werden. Jedoch ist die Menge an zugesetzten Mikrofüllstoffpartikel nicht beliebig variierbar.

5 Im industriellen Umfeld mit hohen Jahresdurchsätzen bei der Gießharz-Massenverarbeitung ist man auf die Verwendung von so genannten Vergussanlagen, beispielsweise für den Vakuum-
Verguss, angewiesen. Der Markt dafür ist weltweit auf wenige Anlagenanbieter beschränkt und die maximal erlaubte Verarbeitungsviskositäten der darin prozessierbaren Gießharze, insbe-
10 sondere für den Elektroverguss, beispielsweise den heißhärtbaren Elektroverguss, sind stark beschränkt. So ist die maximale dynamische Verarbeitungsviskosität oftmals mit weniger als 20 Pascalsekunden, als 20 Pa*s, angegeben. Das verbietet die Verarbeitung von so genannten hochgefüllten Pasten, also
15 Pasten mit einem Füllgrad an Mikrofüllstoffen von über 60 Vol.%, insbesondere über 80 Vol.%, nicht mehr erlaubt.

Deshalb ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Gießharz eingangs genannter Art zur Verfügung zu stellen, damit
20 durch den Verguss des Gießharzes in industriell-etablierten Verarbeitungsprozessen Formstoffe für Isolationen nach erfolgter Härtung erhältlich sind, die Wärme, beispielsweise von hot spots, innerhalb der Formstoffe ableiten und verteilen. Dadurch soll es möglich sein, die Verlustwärme von der
25 Hauptstrombahn durch eine elektrisch isolierende Vergussmasse mit gesteigerter Formstoffwärmeleitfähigkeit an die metallische Kapselung einer gasisolierten Schaltanlage, also beispielsweise in IEC-Standard Terms ausgedrückt: mindestens 3,6kV Nennspannung, zu leiten. Innerhalb der metallischen
30 Kapselung verteilt sich die Verlustwärme per Wärmeleitung und die Kapselung wirkt als Kühlkörper durch die große Oberfläche. So wird mit wenig Aufwand die Wärme an die Umgebung abgeführt.

Die hier relevanten Gießharze zeichnen sich durch hohe Spannungsfestigkeit aus, beispielsweise Spannungsfestigkeiten
35 und/oder Durchschlagsfestigkeiten von 15 bis 25 kV pro 1000µm, respektive 1 mm, aus. Daraus hergestellte Isolationen sind in der Regel mehrere mm dick, so dass die erforderlichen Durchschlagsfestigkeiten erreicht werden.

Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Gießharz der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, das bei Verarbeitungstemperaturen im unteren Bereich von 50°C bis 90 °C eine freiwillig fließende Gießharzmasse mit einer Verarbeitungsviskosität von kleiner/gleich 20 Pa*s zeigt.

Als „freiwillig fließend“ wird ein Zustand bezeichnet, in dem das Harz ohne Druckunterschiede sich Flüssigkeits-analog verteilt.

Lösung der Aufgabe und Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Gießharz, zumindest zwei Komponenten **A)** und **B)** umfassend, wobei Komponente **A)** eine Flüssigkomponente und Komponente **B)** ein Mikrofüllstoff ist und die

- Komponente **A)** ein Harz auf Epoxidharzbasis umfasst sowie dazugehörigen Härter, Härtungskatalysator und sonstige Additive und die
- Komponente **B)** in einer Menge von 70 Gew% bis 98 Gew% und/oder 53 Vol% bis 80 Vol%, bezogen auf die unter Normalbedingungen freiwillig-fließende Gießharzmasse und/oder den durch Härtung daraus gebildeten Formstoff, Partikel mit mittleren durchschnittlichen Durchmessern d_{50} im Bereich von 2 bis 400µm aus Metalloxiden, Metallnitriden, wie Bornitrid, Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid, umfasst, wobei
- der Mikrofüllstoff zumindest in drei Füllstofffraktionen an sphärisch geformten Füllstoffpartikel vorliegt. Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Formstoff, erhältlich durch Härtung eines derartigen Gießharzes, sowie eine elektrische Isolation, die einen derartigen Formstoff umfasst. Schließlich ist noch die Verwendung eines derartigen Gießharzes zur Herstellung einer Isolation Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist es, dass durch eine geeignete Kombination an zumindest drei verschieden großen

Mikrofüllstofffraktionen - insbesondere in Kombination mit sphärischen polymeren Nanopartikel - eine Fließfähigkeit des Gießharzes ergibt, die überraschend hohe Füllgrade mit wärmeleitfähigen Füllstoffen, bei Erhalt der Verarbeitungseigen-
5 schaften des Gießharzes erlaubt.

Vorteilhafterweise handelt es sich um ein Gießharz, das bei Verarbeitungstemperaturen im unteren Bereich von 50°C bis 90°C, eher noch 60°C bis 70°C, eine fließende, insbesondere
10 freiwillig fließende, Gießharzmasse mit einer Verarbeitungsviskosität von kleiner/gleich 20 Pa*s, insbesondere kleiner/gleich 17 Pa*s, und ganz besonders bevorzugt von kleiner/gleich 15 Pa*s, im Scherratenbereich von 0.1 bis 100 1/s, ergibt. Besonders bevorzugt ist eine Nullscherviskosität im
15 Scherratenbereich von 0.01 - 0.1 1/s kleiner 10 Pa*s.

Vorteilhafterweise liegt die trockene Komponente **B** im Gießharz im Bereich von 70 Gew% bis 98 Gew%, insbesondere im Bereich von 75 Gew% bis 95 Gew%, insbesondere im Bereich von 85
20 Gew% bis 90 Gew%, bezogen auf die verarbeitbare Gießharzmasse, polymere Nanofüllstoffe, Harz- und Härteranteile, Katalysatoren und Additive umfassend, vor.

Vorteilhafterweise liegt die trockene Komponente **B** im Gießharz im Bereich von 55 Vol%% bis 80 Vol%, insbesondere im Bereich von 65 Vol% bis 75 Vol%, insbesondere im Bereich von 68
25 Vol% bis 74 Vol%%, bezogen auf die verarbeitbare Gießharzmasse, alle Nanofüllstoffe, Harz- und Härteranteile, Katalysatoren und Additive umfassend, vor.

30

Trotz dieser hohen Füllgrade zeigt das Gießharz eine für den Fachmann überraschend niedrige Viskosität und gute Fließfähigkeit.

35

Zum Nachweis einer Patentverletzung können REM-Aufnahmen der Füllstoffeinzelfraktionen sowie der Gesamtfüllstoffpulvermischung dienen. Wird der ausgehärtete Formstoff - beispielsweise durch Segmentieren einer ausgebauten Gießharzkomponente

nach Abflammen mit einer Propan-/Butangasflamme in einem Aluminiumoxidtiegel und anschließendem Einmuffeln - vom organischen Harzanteil befreit, kann vom verbleibenden Füllstoffrückstand eine Korngrößenverteilung aufgenommen werden, siehe
5 Figuren 18 bis 21.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung liegt der Mikrofüllstoff in einer Kombination zumindest dreier, bevorzugt aber von vier unterschiedlicher Füllstofffraktionen,
10 also tetramodal, vor, wobei diese Füllstofffraktionen sich zumindest hinsichtlich ihres mittleren Partikeldurchmessers d_{50} unterscheiden, so dass es eine „feine“ Mikrofüllstofffraktion, eine „mittlere“ Füllstofffraktion und eine oder zwei „grobe“ Füllstofffraktion(en) gibt.

15

Dabei ist bevorzugt, dass die jeweilige Differenz im Bereich einer 10er Potenz liegt, also

- die feine Füllstofffraktion **F** einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich 1 bis 10 μm , bevorzugt 2 μm bis
20 5 μm , hat,
- die mittlere Füllstofffraktion **M** einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich 15 μm bis 95 μm , bevorzugt 30 μm bis 50 μm , hat und
- die grobe Füllstofffraktion **G** einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich 150 μm bis 500 μm hat und bevorzugt aufgeteilt ist in zwei grobe Fraktionen **G1** und **G2** wobei
25
- **G1** einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich 150 μm bis 290 μm , insbesondere von 180 μm bis 260 μm hat und
- 30 - **G2** einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich 260 μm bis 400 μm , insbesondere von 280 μm bis 380 μm , hat.

Beispielsweise liegen die Partikel zumindest dreier, insbesondere aber von vier, Füllstofffraktionen - inklusive der
35 Fraktion der Nanopartikel - sphärisch, das heißt kugelförmig, vor.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Material der sphärischen Fraktionen **F**, **M** und **G1** Aluminiumoxid

und das Material der Fraktion **G2**, die nicht notwendigerweise nur sphärisch vorliegen muss, sondern auch - insbesondere wegen ihrer Größe - eine unspezifische körnige, beispielsweise pseudo-sphärische, Form haben kann, hexagonales Bornitrid.

5

Die jeweiligen Fraktionen liegen bevorzugt monomodal vor, die darin enthaltenen Füllstoffpartikel ergeben eine Korngrößenverteilungskurve mit einem Maximum d_{50} , wie z.B. in Figur 3 gezeigt, die keine weiteren Größen-, Material- und/oder Formunterschiede aufweisen.

10

Insbesondere bevorzugt ist, dass die Materialien der Füllstoffpartikel der einzelnen Fraktionen einen möglichst hohen Reinheitsgrad des Materials, also nur geringe Verunreinigungen, haben. Grundsätzlich wird angestrebt, dass sich die Verunreinigungen im Bereich kleiner 2Gew%, insbesondere bevorzugt kleiner 1Gew% halten.

15

Bei Aluminiumoxid-Füllstoffen liegt ein bevorzugter Reinheitsgrad beispielsweise bei größer 97 Gew% - bevorzugt natürlich höher, also z.B. bis zu 99,5 Gew% an reinem Aluminiumoxid Al_2O_3 . Bei Bornitrid liegt der bevorzugte Reinheitsgrad sogar noch höher, also beispielsweise bei 98Gew% reines Bornitrid BN, oder sogar bis zu 99,5Gew% BN.

25

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Gießharz, das im Bereich von 110°C bis 140°C zu einem elektrisch isolierenden Formstoff heißhärtet. Dabei ist es insbesondere wünschenswert, wenn der gehärtete Formstoff, die Isolation, eine Wärmeleitfähigkeit von 3 bis 5,5 W/mK im Bereich von 40°C bis 160°C hat.

30

Zur zusätzlichen Erhöhung der Fließfähigkeit werden dem bevorzugt mit vier Füllstofffraktionen, drei davon sphärisch, gefüllten Gießharz noch zusätzlich sphärische Nanopartikel mit mittleren Partikeldurchmessern d_{50} von 30nm bis 200nm, insbesondere von 50nm bis 190nm, bevorzugt von 70nm bis 170nm und insbesondere bevorzugt von 80nm bis 140nm, beigemischt.

35

Dadurch kann die Packungsdichte nach Lee nochmal auf Werte von über 80 Vol.%, insbesondere von über 82 Vol.% und ganz bevorzugt von über 83 Vol.% bei Erhalt der Fließfähigkeit zur Verarbeitung in den eingangs genannten Anlagen, angehoben
5 werden.

Bevorzugt sind die sphärischen Nanopartikel aus weichem, polymerem Material, gegebenenfalls mit einer Beschichtung.

10 Besonders bevorzugt liegen die Nanopartikel separiert in der Gießharzmatrix vor.

Insbesondere bevorzugt liegen sie in einem Gewichtsanteil an der gesamten Gießharzmatrix von unter 5 Gew%, bevorzugt von
15 unter 3 Gew% und insbesondere bevorzugt von unter 1 Gew% vor.

Diese Nano-Füllstoffpartikel wirken in der Komponente **B**, der Mikro-Füllstoffkomponente, als Kugellager für die feineren, mittleren und auch der größeren Mikrofüllstoffpartikel und
20 erhöhen so deren Fließfähigkeit.

Der nanopartikuläre Füllstoff liegt insbesondere bevorzugt in Form weicher Nanopartikel vor, also Partikel in Nanogröße, die - zumindest im Kern - polymer vorliegen und insbesondere
25 gummiartig sind. Diese Partikel können auch einen gummiartigen Kern mit einer Beschichtung und/oder einer Schale aufweisen, wobei die Schale beispielsweise zur besseren Einarbeitbarkeit der Nanopartikel in die Harzmatrix aber auch insbesondere dazu dient, dass die Nanopartikel in der Harzmatrix
30 so weit wie möglich dispergiert vorliegen. Beispielsweise liegen die Nanopartikel silanisiert vor.

Eine Agglomeration der Nanopartikel wäre nachteilig, weil sie die Wirkung der Nanopartikel neutralisiert und die Funktion
35 der Nanopartikel innerhalb der gesamten Füllstofffraktion verschlechtert. Dispergierte Nanopartikel üben eine Art Kugellagerwirkung auf die größeren Mikrofüllstoffpartikel aus, wodurch diese fließfähiger werden und damit der mögliche Füllstoffgehalt der Gießharzmasse bei noch möglicher Verar-

beitbarkeit in den eingangs genannten Anlagen gesteigert werden kann.

Gleichzeitig verbessern die duktilen Nanopartikel das bruchmechanische Eigenschaftsportfolio des Formstoffes.

Vorteilhafterweise sind zumindest eine, insbesondere aber alle, Füllstofffraktionen aus kugelförmigen, sphärischen Partikeln.

10

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung haben zumindest drei der vier Mikro-Füllstofffraktionen sphärische Partikelform. Zusätzlich zu den bevorzugt 4 Füllstofffraktionen wirken die, bevorzugt auch sphärisch vorliegenden, polymeren Nanopartikel, wie Kugellager.

15

Weil die sphärische Partikelmorphologie in diesem Zusammenhang als essenziell erkannt wurde, wird im Folgenden die Sphärizität Ψ näher erläutert.

20

$$\Psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p}$$

mit

- V_p dem Volumen und
- A_p der Oberfläche der Partikel,

25

wird hier gemäß einer Veröffentlichung von H. Wadell, „Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles“, in J. Geol. 43(3), Seiten 250 bis 280 aus dem Jahre 1935, verstanden, die auch diesem Begriff in der Wikipedia zugrunde gelegt wird.

30

Dies bedeutet, dass „Sphärizität“ das Verhältnis der Oberfläche einer perfekten Kugel gleichen Volumens im Vergleich zur Oberfläche des betrachteten Partikels angibt.

Als besonders geeignet haben sich bei den hier bevorzugten Mikrofüllstoffen Partikel erwiesen, deren Sphärizität im Bereich von

$\Psi = 0.9$ bis 1.0 ,

5 insbesondere von

$\Psi = 0.91$ bis 1.0 ,

besonders bevorzugt im Bereich von

$\Psi = 0.94$ bis 1.0

liegt.

10

Die Sphärizität lässt sich durch optische Methoden, z.B. durch eine Reihe verkippter REM/ESEM-Bilder von auf Probeträgern aufgeklebten Pulvern, z.B. aus Veraschungsrückständen und/oder durch computergestützte Bildanalyse grundsätzlich

15 quantitativ bestimmen. Ein dazu geeignetes, auf dem Markt erhältliches, Messgerät ist beispielsweise das Gerät: horibaPSA300, siehe dazu auch

www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/particle-shape-analysis/details/psa300-604

20

Der Anteil an Partikel im Füllstoff, die diesen Anforderungen an Sphärizität genügen, sollte möglichst hoch sein, insbesondere sollte er über 80%, bevorzugt über 90% und insbesondere über 95%, liegen.

25

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung liegt der Mikrofüllstoff in einer Kombination von vier Partikelfrak-tionen vor. Dabei ist es insbesondere im Hinblick auf die Wärmeleitfähigkeit von Vorteil, wenn als vierte Mikrofüllstofffraktion eine Füllstofffraktion mit groben Partikeln vorliegt.

30

Vorzugsweise liegt der Mikrofüllstoff in vier Fraktionen vor, wobei

35

- eine feine Füllstofffraktion mit Partikel mit d_{50} kleiner $15 \mu\text{m}$,
- eine mittlere Füllstofffraktion mit Partikel mit d_{50} im Bereich zwischen $20\mu\text{m}$ und $120\mu\text{m}$ und

- zwei grobe Füllstofffraktionen mit Partikel mit d_{50} im Bereich 150 μm bis 600 μm .

In Figur 1 ist eine Graphik einer entsprechenden Korngrößenverteilung gezeigt, die vier Peaks bei entsprechendem Partikeldurchmesser zeigt. Figuren 2 bis 5 zeigen jeweils Graphiken der einzelnen Füllstofffraktionen und von Partikelgrößenverteilung beispielhafter und bevorzugter Füllstofffraktionen, dabei zeigt

10

Figur 2 ein Beispiel für eine feine Füllstofffraktion mit d_{50} im Bereich zwischen 3 μm bis 6 μm , insbesondere im Bereich zwischen 4 μm und 5 μm ,

15

Figur 3 ein Beispiel für eine mittlere Füllstofffraktion mit d_{50} im Bereich zwischen 25 μm bis 60 μm , insbesondere im Bereich zwischen 35 μm und 45 μm ,

20

Figur 4 ein Beispiel für eine erste grobe Füllstofffraktion mit d_{50} im Bereich zwischen 180 μm bis 290 μm , insbesondere im Bereich zwischen 220 μm bis 270 μm und

25

Figur 5 ein Beispiel für eine zweite grobe Füllstofffraktion mit d_{50} im Bereich zwischen 310 μm bis 420 μm , insbesondere zwischen 320 μm bis 370 μm .

Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} wurde vorliegend mittels Lichtstreuung über ein Gerät „Malvern Mastersizer 2000“ gemessen.

30

Materialseitig werden Füllstoffe mit ausreichender, besser noch guter oder hervorragender Wärmeleitfähigkeit eingesetzt, die in Pulverform sphärische oder pseudosphärische Mikropartikel bilden. In den Figuren 6 und 7 abgebildet ist eine sphärische Nitrid-Verbindung, wärmeleitfähiges Bornitrid, das in dieser beispielhaften Ausführungsform als sphärisches hexagonales Bornitrid, eingesetzt wird. Weitere geeignete Materialien sind neben Nitriden wie Bornitrid, das auch pseudosphärisch vorliegen kann, auch Oxide wie Metalloxide, insbe-

35

sondere Aluminiumoxid, jeweils in verschiedenen Modifikationen und/oder Kristallformen. Ebenso denkbar sind Füllstoffmaterialien wie Aluminiumnitrid, kubisches Bornitrid (cBN), Siliziumdioxid, Dolomite und/oder Magnesiumoxid, alle vorgenannten Verbindungen in beliebigen Modifikationen sowie beliebige Gemische daraus.

Als „pseudosphärisch“ wird vorliegend insbesondere dann ein Partikel bezeichnet, wenn er eine Sphärizität Ψ größer/gleich 0,87; bevorzugt größer 0,9; insbesondere bevorzugt größer 0,93 hat.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform werden zur Verbesserung der mechanischen Kennwerte im allgemeinen und/oder auch zur besseren Dispergierbarkeit in epoxidischen Harzmatrices die Mikrofüllstoffpulver, also beispielsweise das Aluminiumoxidpulver der drei oder vier Füllstofffraktionen Fein -F-, Mittel -M- und Grob 1 -G1- und gegebenenfalls Grob 2 -G2- noch oberflächlich behandelt.

Beispielsweise können die Partikel beschichtet oder teilweise beschichtet vorliegen, wobei insbesondere eine Beschichtung mit Molekülen, die den Epoxidharzmolekülen ähnliche funktionelle Gruppen, also beispielsweise Oxirangruppen tragen, eingesetzt wird. Ein Beispiel für eine als geeignet erwiesene Beschichtung ist eine Beschichtung mit Silan, das Oxirangruppen hat, beispielsweise dem 3-(Gycidyloxypropyl)-trimethoxysilan. Ein derartiger Füllstoff mit funktionalisiertem Silan partiell oberflächenbeschichteten Partikeln ist dem Fachmann als EST „Epoxy Silane-Treatment“-Variante, bekannt.

Der Volumenanteil des sphärischen und/oder pseudosphärischen hexagonalen Bornitridpulvers, grobe Fraktion G2, liegt gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung unter 7 Volumen%, bevorzugt unter 6 Vol% und insbesondere bevorzugt unter 4 Vol%, bezogen auf die gesamte gefüllte Harzmasse, flüssig oder fest, also bezogen auf die freiwillig-fließende

Gießharzmasse und/oder den daraus durch Härtung gebildeten Formstoff.

Figur 6 zeigt eine REM-Aufnahme mit der Auflösung bis zu
5 500µm einer Reinfraction eines Beispiels für die zweite grobe
Mikrofüllstoff-Partikelfraktion gemäß vorliegender Erfindung.
Figur 7 zeigt eine REM-Aufnahme mit der Auflösung bis zu
200µm, so dass nur ein einzelner sphärischer Bornitrid-
Partikel der gröberen Fraktion abgebildet ist.

10

Die vierkomponentige -tetramodale - Füllstoffabmischung führt
zu einer besonders gut packenden Füllstoffgesamtfraktion mit
einer Füllstofffraktion-Raumausfüllung von größer 65%, insbe-
sondere größer 70% und besonders bevorzugt größer 80%.

15

Die Füllstoffgesamtfraktion-Raumausfüllung wird durch den so
genannten Packungskoeffizienten nach Lee $\phi_{\max, Lee}$ angegeben.
Dieser beschreibt, wieviel Raum einer Pulverschüttung durch
Partikel belegt ist und wieviel davon als luftgefüllter Frei-
raum verbleibt. Beispielsweise entspricht eine Packungsdichte
20 von 74% einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung - auch
fcc - abgekürzt, 68% Packungsdichte entspricht einer kubisch-
innenzentrierten Packung (bcc) eines perfekt monomodalen Pul-
vers, bei dem alle Partikel einen definierten Durchmesser be-
25 sitzen.

Die sphärischen Aluminiumoxide der drei bis vier Mikrofüll-
stofffraktionen F, M, G1 und G2 lassen sich sowohl als Ein-
zelfraktionen per REM-Aufnahmen als auch im Gemisch nachwei-
30 sen. Beispielsweise sind die Füllstofffraktionen F, M und G1
aus Aluminiumoxid und die größte G2- Füllstofffraktion aus
Bornitrid.

30

Die Nanopartikel werden bevorzugt als Masterbatches, die im
35 Harz dispergiert vorliegen, eingesetzt und sind daher auf den
in den Figuren gezeigten Harz-freien REM-Aufnahmen nicht vor-
handen.

35

Das dispergierende Harz, das die zumindest trimodale, bevorzugt aber tetramodale Füllstofffraktion aufnimmt, hat selbst nur einen Volumenanteil im Gießharz, also der gesamten, prepolymeren Gießharzmasse, von bevorzugt 25 Vol% bis 40 Vol%, insbesondere von 27 Vol% bis 37 Vol% und besonders bevorzugt von 30 bis 33 Vol%, bei 20°C bis 25 °C, letzteres entsprechend ca. 10Gew.-% bis 14Gew.-%.

Die Figuren 8 bis 17 zeigen ESEM-Aufnahmen, die mit einem Hitachi, Typ S-4800 II durchgeführt wurden. Sie zeigen Kryobruchflächen eines gemäß einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung bereiteten Formstoffes.

Figur 8 zeigt in einer Aufnahme mit Auflösung bis 500µm eine Bruchflächen-Übersicht, in der hauptsächlich die Bornitridfraktion G2 sowie eine Aluminiumoxidfraktion M zu erkennen ist. In Figur 8 ist ein Bereich rechteckig eingezeichnet, der in vergrößerter Auflösung in Figur 9 zu sehen ist.

So zeigt die Figur 9 dann die Detailansicht mit Auflösung bis 100µm des in Figur 8 eingezeichneten Ausschnitts. Zu erkennen ist die Bornitrid-Fraktion G2-Grenzfläche, sowie die Aluminiumoxidfraktionen **M** und **F**.

Nach diesem Vergrößerungs - Schema zeigen die Figuren 10 bis 15 Aufnahmen von einer Auflösung mit 500µm bis herunter zu einer Auflösung von 500nm.

Figur 10 zeigt in einer Auflösung bis 500µm die Aluminiumoxidfraktionen **M** und **F** sowie die sie umgebende gehärtete, abgelöste Harzmatrix.

Figur 11 zeigt das Detail aus Figur 10 wie eingezeichnet, in einer Auflösung bis zu 100µm.

Figur 12 zeigt eine Auflösung bis zu 3µm, in der nur noch Partikel der feinen Mikrofüllstofffraktionen „**F**“ ganz abgebildet sind, aber dafür bereits die in der abgelösten Harzmatrix dispergierten Nanopartikel zu erkennen sind.

Figuren 13 und 14 zeigen eine Auflösung bis zu 1µm oder 1000nm, wobei die Partikel der feinen Mikrofüllstoff-Fraktion

nicht mehr ganz ins Bild passen, dafür aber klar die Nanopartikel erkennbar sind.

Figur 15 schließlich zeigt eine Aufnahme mit Auflösung bis zu 500nm, bei der Harz- und eindispersierte Nanopartikel erkennbar sind.

Figur 16 zeigt Aufnahmen der gleichen Probe aber mit einer alternativen Kamera, einer CamScan CS44 REM. Zu erkennen ist in Figur 16 mit einer Auflösung von ca. 120 µm die großen Partikel, die sphärische Aluminiumoxidpartikel der mittleren Mikrofüllstofffraktion **M** zeigen und die kleinen Kügelchen, die sphärische Aluminiumoxidpartikel der feinen Mikrofüllstofffraktion **F** zeigen.

In Figur 17 ist bei einer Auflösung bis zu ca. 6 µm die grobe Mikrofüllstofffraktion **G2** als große Partikel und die zweite grobe Mikrofüllstofffraktion **G1** als kleine Partikel erkennbar.

Figur 18 zeigt die Partikelgrößenverteilung des Glührückstands einer Ausführungsform der Erfindung mit einer Komponente **B** in Form einer tetramodalen Mikrofüllstofffraktion. Ein Nachweis der unverändert vorliegenden Komponente **B** nach Entfernen der Komponente **A**, der Harzkomponente. Zum Vergleich wurde die Komponente **B** dieses Ausführungsbeispiels nochmal frisch zusammengesetzt und deren Partikelgrößenverteilungsprofil ist in Figur 19 zu sehen.

Figuren 20, 21 zeigen analog zu den Figuren 18 und 19 vergleichbare Aufnahmen eines anderen Ausführungsbeispiels der Erfindung einmal - Figur 20 - den Veraschungsrückstand eines Formstoffes gemäß dieses Ausführungsbeispiels und Figur 21 das Profilbild der trockenen Mikrofüllstoff-Komponente **B** des gleichen Ausführungsbeispiels zum Vergleich.

Die Probe der Figuren 20 und 21 sind wie folgt zusammengesetzt:

87 bis 89 Gew% tetramodaler Mikro-Gesamtfüllstoff, verteilt auf die Größenfraktionen F, M, G1 und G2, die Fraktionen F, M und G1 aus Aluminiumoxid und G2 aus Bornitrid
ca. 1 Gew% im Harz dispersierte Nanopartikel

ca. 10 Gew% Harzmatrix mit Härter und Katalysator

Insbesondere umfasst ein Ausführungsbeispiel

88,1 Gew% tetramodalen Mikro-Gesamtfüllstoff

5 und

0,76 Gew% elastomere dispergierte Nanopartikeln in einem Epo-
xidharz-Phthalsäureanhydrid-Gemisch mit

0.05 Gew% tertiär-aminischem Katalysator.

10 Die Formstoffkennwerte dieses Ausführungsbeispiels wurden be-
stimmt und die Werte in der folgenden Tabelle 1 zusammenge-
fasst:

Tabelle 1:

Kennwort	Einheit	Wert	Bemerkung	Norm	Gerät
Elastizitätsmodul E	MPa	26478 ± 373	23°C	DIN EN ISO 178	Zwick/Roell zwicki Z2,5 TN
Biegefestigkeit σ_B	MPa	95 ± 6	23°C	DIN EN ISO 178	Zwick/Roell zwicki Z2,5 TN
Bruchdehnung ϵ_B	%	0,35 ± 0,03	23°C	DIN EN ISO 178	Zwick/Roell zwicki Z2,5 TN
Kritische Energiefreisetzungsrate K_{Ic}	MPa m ^{1/2}	3,17 ± 0,04	23°C	ASTM E 399-90	Zwick/Roell zwicki Z2,5 TN
Kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic}	J/m ²	344 ± 9	23°C	ASTM E 399-90	Zwick/Roell zwicki Z2,5 TN
Linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient α	$\mu\text{m/m K}$	13,5	-40 bis 80°C	DIN EN ISO 11359-2	TA Instruments Q400
Wärmeleitfähigkeit λ	W/m K	4,4	40 bis 140°C	ASTM E 1461	Netzsch LFA 477
Glasübergangsbereich T_g	°C	120	halbe Höhe	DIN EN ISO 11357-1	TA DSC Q100

18a

Zum Nachweis der enthaltenen Mikrofüllstoffe wurde der fertige Formstoff in einem feuerfesten Tiegel mit ca. 5 g Formstoff als Einwaage, durch Abflammen mit einer Propan-/Butangasflamme und anschließendem Einmuffeln vom organischen Harz- und Nanopartikel-Anteil befreit. Das wird als „Veraschung“ bezeichnet, der erhaltene Harzfreie Rückstand als „Glührückstand“.

Durch das Veraschen wurde vorliegend ein Gewichtsverlust der Probe um ca. 12% festgestellt. Demnach war der Anteil an nicht brennbarem Mikrofüllstoff - Komponente **B** im Formstoff ca. 88Gew%.

Dieser Rückstand wurde händisch zermörsert und eine Korngrößenverteilung mit 2min Ultraschallbehandlung (20µm Wellenlänge) zur Deagglomeration aufgenommen.

Vergleichend dazu wurde die tetramodale Mikrofüllstofffraktion Komponente **B** aus den Einzelpulvern gemäß Beispiel 3 – siehe unten – neu bereitet und analog zum Veraschungsrückstand die zugrundeliegende Korngrößenverteilung bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Figuren 20 und 21 gezeigt.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden vier verschiedene Mikrofüllstofffraktionen bevorzugt in folgendem Verhältnis zueinander in Komponente **B** vermischt:

- eine feine Fraktion „**F**“ mit einem Gewichtsanteil von 25 Gew% bis 45 Gew%, bevorzugt 30 Gew% bis 40 Gew%
- 15 - eine mittlere Fraktion „**M**“ mit einem Gewichtsanteil von 35 Gew% bis 55 Gew%
- eine grobe Fraktion „**G1**“ mit einem Gewichtsanteil von 5Gew% bis 25 Gew% bevorzugt 10Gew% bis 20 Gew%
- 20 und
- eine zweite grobe Fraktion „**G2**“ mit einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 10 Gew%, bevorzugt 1 bis 5 Gew% und insbesondere bevorzugt von 2 bis 3 Gew%.

25 Die Gewichtsanteile der 4 Fraktionen ergeben zusammen 100 % Gewichtsanteil an Komponente **B**.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die Füllstofffraktion **G2**, die mit den größten Partikeln, beispielsweise mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 300 bis 350 μ m ein Nitrid, beispielsweise ein Bornitrid, in entweder kubischer oder hexagonaler Modifikation.

35 Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die Füllstofffraktion **G1**, mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 180 μ m bis 260 μ m ein Oxid, beispielsweise ein Aluminiumoxid oder ein Magnesiumoxid.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die Füllstofffraktion **M**, mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 30 μ m bis 50 μ m ein Oxid, beispielsweise ein Aluminiumoxid oder ein Magnesiumoxid.

5

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform umfasst die Füllstofffraktion **F**, mit einem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} im Bereich von 2 μ m bis 5 μ m ein Oxid, beispielsweise ein Aluminiumoxid oder ein Magnesiumoxid.

10

Eine oder mindestens zwei Füllstofffraktionen umfassen bevorzugt separierte, sinterstegfreie, sphärische Aluminiumoxidfüllstoffe mit einer Reinheit größer 90%, bevorzugt größer 96% und insbesondere bevorzugt größer 98%.

15

Die in den folgenden Beispielen 1 bis 6 genannten Vol.% und/oder Gew.% beziehen sich - im Gegensatz zu den weiter oben genannten - auf den reinen Mikrofüllstoff, also nur auf die Komponente B des Gießharzes.

20

1. Beispiel

35,1 Gew.-% „F“ feine, sphärische Füllstofffraktion

46,8 Gew.-% „M“ mittlere, sphärische Füllstofffraktion

15,0 Gew.-% „G1“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

25

3,1 Gew.-% „G2“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

2. Beispiel

30

38,3 Gew.-% „F“ feine, sphärische Füllstofffraktion

43,7 Gew.-% „M“ mittlere, sphärische Füllstofffraktion

16,2 Gew.-% „G1“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

1,8 Gew.-% „G2“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

35

3. Beispiel

36,7 Gew.-% „F“ feine, sphärische Füllstofffraktion

44,0 Gew.-% „M“ mittlere, sphärische Füllstofffraktion

17,0 Gew.-% „G1“ grobe, sphärische Füllstofffraktion
2,3 Gew.-% „G2“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

5 4. Beispiel

32,3 Gew.-% „F“ feine, sphärische Füllstofffraktion
49,5 Gew.-% „M“ mittlere, sphärische Füllstofffraktion
14 Gew.-% „G1“ grobe, sphärische Füllstofffraktion
4,2 Gew.-% „G2“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

10

5. Beispiel

15 35,2 Gew.-% „F“ feine, sphärische Füllstofffraktion
43,6 Gew.-% „M“ mittlere, sphärische Füllstofffraktion
18,0 Gew.-% „G1“ grobe, sphärische Füllstofffraktion
3,2 Gew.-% „G2“ grobe, sphärische Füllstofffraktion

20 6. Beispiel

36,7 Gew.-% entspricht 35,9 Vol% „F“ feine, sphärische
Füllstofffraktion
44,0 Gew.-% entspricht 43,0 Vol% „M“ mittlere, sphärische
25 Füllstofffraktion
16,3 Gew.-% entspricht 15,9 Vol% „G1“ grobe, sphärische
Füllstofffraktion
3,0 Gew.-% entspricht 5,2 Vol% „G2“ grobe, sphärische
Füllstofffraktion

30

Mit derartigen Füllstofffraktionen können Wärmeleitfähigkeiten von 3.5 bis 5.5 W/mK im Bereich 40°C bis 160°C erreicht werden.

35 Die Beispiele liefern nach Aushärtung des Gießharzes bei ca. 120°C bis 180°C Formstoffe. Diese Formstoffe wurden auf folgende, eindeutig nach internationalen Normen bestimmbare, Eigenschaftskennwerten hin optimiert:

- Formstoffwärmeleitfähigkeit λ von 3.5 bis 5.5 W/m-K, bevorzugt 3.75-5.25 W/mK, am bevorzugtesten 4-5 W/mK über einen Temperaturbereich von 40-140°C, gemessen nach ASTM E 1451,
- 5 - Glasübergangsbereich T_g von 115-135°C, gemessen gemäß DIN EN ISO 11357-1 nach Auswertung der halben Höhe bei einer Heizrate von 10 K/min,
 - Biegefestigkeit σ_B bei 20-25°C von 70-120 MPa, bevorzugt 80-115 MPa, am bevorzugtesten 90-110 MPa, gemessen nach
 - 10 DIN EN ISO 178 bei 2 mm/min Traversengeschwindigkeit,
 - Biegefestigkeit σ_B bei 80°C von 50-100 MPa, bevorzugt 60-90 MPa, am bevorzugtesten 70-80 MPa, gemessen nach DIN EN ISO 178 bei 2 mm/min Traversengeschwindigkeit,
 - Biegefestigkeit σ_B bei 105°C von 40-90 MPa, bevorzugt 50-
 - 15 80 MPa, am bevorzugtesten 60-70 MPa, gemessen nach DIN EN ISO 178 bei 2 mm/min Traversengeschwindigkeit,
 - Biegefestigkeit σ_B bei 115°C von 30-80 MPa, bevorzugt 40-70 MPa, am bevorzugtesten 50-60 MPa, gemessen nach DIN EN ISO 178 bei 2 mm/min Traversengeschwindigkeit,
 - 20 - (Biege-)Elastizitätsmodul E bei 20-25°C von 15000-30000 MPa, bevorzugt 17000-28000 MPa, am bevorzugtesten 18000-27000 MPa, gemessen nach DIN EN ISO 178,
 - (Biege-)Bruchdehnung ε_B von 0.2-0.8%, bevorzugt 0.3-0.7%, am bevorzugtesten 0.35-0.4% bei 20-25°C, gemessen nach DIN
 - 25 EN ISO 178,
 - spezifische Dichte von 2.5-3.5 g/cm³, bevorzugt 2.75-3.25 g/cm³, am bevorzugtesten von 2.8-3.1 g/cm³ bei 20-25°C, gemessen mittels Heliumgaspyknometrie,
 - spezifische Wärmekapazität c_p von 0.6-1.4 J/(gK), be-
 - 30 vorzugt 0.7-1.3 J/(gK), am bevorzugtesten 0.8-1.2 J/(gK) im Bereich von 40-160°C, gemessen mittels differenzkalorimetrischer Analyse bei einer Heizrate von 10 K/min nach ISO 11357-4,
 - Querkontraktionszahl ν - auch als Poisson's Ratio bezeichnet -, bei 20-25°C von 0.1-0.4, bevorzugt 0.15-
 - 35 0.35, am bevorzugtesten 0.25-0.3,
 - kritischer Spannungsintensitätsfaktor/Rißzähigkeit K_{Ic} , gemessen bei 20-25°C mittels Double Torsion-Prüfkörper in Anlehnung an ASTM E 399, von 2-4 MPa*m^{1/2}, bevorzugt 2.5-

3.5 MPa*m^{1/2}, am bevorzugtesten 2.7-3.3 MPa*m^{1/2}, wobei die kritische Bruchenergiefreisetzungsrates

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2(1-\nu^2)}{E}$$

gemessen bei 20-25°C mittels Double Torsion-Prüfkörper, größer 200 J/m², bevorzugt größer 250 J/m², am bevorzugtesten größer 300 J/m² ist, und schließlich

- lineare, thermische Werkstoffausdehnung α unterhalb des Glasübergangsbereiches Tg 5-25 $\mu\text{m}/(\text{mK})$, bevorzugt 7-20 $\mu\text{m}/(\text{mK})$, am bevorzugtesten 10-15 $\mu\text{m}/(\text{mK})$, gemessen nach

DIN EN ISO 11359-2.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren, die beispielhafte Ausführungsformen der Mikrofüllstofffraktionen als trockene Mischungen und im Formstoff vorliegend sowie schließlich auch nach Veraschung des Harzes wieder als Pulver.

Vergleichend wurden REM-Aufnahmen der trockenen Füllstofffraktionen vor der Einarbeitung ins Gießharz und nach Veraschung der Harzkomponente des Formstoffes nacheinander abgebildet und Partikelgrößen vermessen. Die beiden jeweils zu vergleichenden Abbildungen der Mikrofüllstoff-Partikelgrößenverteilungen, sind in den Figuren 18 bis 21 zu sehen. Die zu vergleichenden Figuren, also Figuren 18 und 19 einerseits und Figuren 20 und 21 andererseits, zeigen zwar Abweichungen, aber diese sind in dem Ausmaß zu erwarten.

Grundsätzlich kann der Fachmann aber in der Veraschungsprobe, also dem Glührückstand die Partikelfraktionen, deren mengenmäßige Verteilung und natürlich auch deren Material bestimmen. Auffällig ist die Übereinstimmung im Profil, die im Zweifel den Nachweis liefert, dass eine tetramodale Mikrofüllstoffmischung mit den hier erstmals als besonders geeignet für die Füllung von Gießharzsystemen vorgestellten Fraktionen F, M G1 und G2 vorliegt. Mit Sicherheit lässt sich so die Tetramodalität der unveraschten und veraschten Mikrofüllstofffraktionen erkennen und auch der Vergleich der d_{10} -, d_{50} -

und d_{90} -Werte erlaubt eine Identifikation der verwendeten Mikrofüllstofffraktionen.

Die Figuren 22 bis 31 zeigen REM-Aufnahmen beispielhafter
5 Mikrofüllstoff - Einzelfraktionen, sowie REM Aufnahmen von
Glührückständen der Mikrofüllstoff-Gesamtfraktion nach Ein-
bettung in die Harzmatrix, Aushärten zum Formstoff und Ent-
fernung der Harzmatrix durch Veraschung als möglichen Nach-
weis der Mikrofüllstofffraktionen im Formstoff, der festen
10 Isolierung.

Figur 22 zeigt die 100-fache Vergrößerung eines nicht-
veraschten Aluminiumoxid der Mikrofüllstofffraktion „F“.
Figur 23 zeigt die 1000-fache Vergrößerung eines nicht-
15 veraschten Aluminiumoxid der Mikrofüllstofffraktion „F“.
Figur 24 zeigt die 100-fache Vergrößerung eines nicht-
veraschten Aluminiumoxid der Mikrofüllstofffraktion „M“.
Figur 25 zeigt die 1000-fache Vergrößerung eines nicht-
veraschten Aluminiumoxid der Mikrofüllstofffraktion „M“.
20 Figur 26 zeigt die 100-fache Vergrößerung eines nicht-
veraschten Aluminiumoxid der Mikrofüllstofffraktion „G1“.
Figur 27 zeigt die 100-fache Vergrößerung eines nicht-
veraschten Bornitrids der Mikrofüllstofffraktion „G2“.
Figur 28 zeigt die 1000-fache Vergrößerung eines nicht-
25 veraschten Bornitrids der Mikrofüllstofffraktion „G2“.
Figuren 29 bis 31 zeigen die 20-, 100- und 1000-fache Vergrö-
ßerung des veraschten Glührückstandes eines Formstoffes gemäß
einem Ausführungsbeispiel der Erfindung, der die Einzelfrak-
tionen, wie in Figuren 22 bis 28 beinhaltet hatte.

30 Zudem wurde der Veraschungsrückstand im REM untersucht und es
konnten folgende Rückschlüsse auf die verwendeten Mikrofüll-
stofffraktionen gezogen werden:

Figuren 32 bis 44 zeigen ESEM-Aufnahmen des Veraschungsrück-
standes eines Formstoffes mit einer Komponente **B**, dem Mikro-
35 füllstoff gemäß dem Beispiel 3.

Figur 32 zeigt eine ESEM-Aufnahme des Veraschungsrückstandes
der Probe mit der Skala - also Bildkantenlänge - 1 mm.

Figur 33 zeigt eine Vergrößerung aus Figur 32 mit der Skala 500µm.

Figur 34 zeigt eine weitere Vergrößerung in einer Skala von 100µm, hier sind die Fraktionen **F**, **M** und **G2**, letzteres in Form von Bornitrid-Plättchen, die sphärische **G2** - Partikel bilden.

Die Figuren 36 und 37 zeigen in großer Vergrößerung, die Skala beträgt hier 5µm und 2µm, die Fraktion **F** des Veraschungsrückstandes.

Figur 38 zeigt im Maßstab „Kantenlänge des Bildes entspricht 10µm“, vorliegend auch als „Skala 10µm“ bezeichnet, die Fraktion **F** und abgelöste Bornitrid-Plättchen der Fraktion **G2** des Veraschungsrückstandes.

Figur 39 zeigt mit Skala 400µm die Fraktionen **F**, **M**, **G1** und **G2** des Veraschungsrückstandes.

Figur 40 zeigt mit Skala 100µm die Fraktionen **F**, **M**, auf der Oberfläche eines **G2**-Partikels.

Figur 41 zeigt in Skala 50µm die Fraktionen **F** und **M** auf **G2**-Bornitrid

Figur 42 zeigt in Skala 10µm die Fraktionen **F** und **M** auf **G2** Bornitrid-Plättchen.

Figur 43 zeigt in Skala 20µm die Fraktionen **F** und **M** auf **G2** Bornitrid-Plättchen.

Figur 44 zeigt in Skala 10µm die Fraktion **F**.

25

Figuren 45 bis 56 zeigen REM-Bilder der unveraschten, nativen Mikrofüllstofffraktionen.

Figur 45 zeigt in Skala 1 mm die Mikrofüllstofffraktionen gemäß Beispiel 3 vor der Einarbeitung ins Gießharz.

Figuren 46 und 48 zeigen Vergrößerungen aus der Figur 45 in Skala 500µm. Sichtbar sind die Füllstofffraktionen **F**, **M**, **G1** und **G2**.

Figur 47 zeigt eine weitere Vergrößerung auf die Skala 100µm, zu erkennen sind Partikel der Füllstofffraktionen **F** und **M** auf **G1**.

Figur 49 zeigt wieder im Maßstab 100µm die unveraschten Füllstofffraktionen **F**, **M** auf **G1**.

Figur 50 zeigt in der Skala 10µm die Füllstofffraktionen **F** und **M** auf **G2**

Figur 51 zeigt in der Skala 5 µm die Füllstofffraktion **F** auf **G2**.

5 Figur 52 zeigt auf der Skala 10µm die Füllstofffraktion **F** und **M** auf **G2**, **G2** liegt in Form von Bornitrid-Plättchen vor.

Figur 53 die gleiche Ansicht wie Figur 52, allerdings in der Skala von 50µm.

10 Figur 54 zeigt auf einer Skala von 5µm die **F**-Füllstofffraktion auf der **G2**- Oberfläche.

Figur 55 macht auf einer Skala von 10µm Partikel der Füllstofffraktionen **F** und **M** auf Bornitrid-Plättchen der **G2**-Füllstofffraktion sichtbar.

15 Figur 56 schließlich zeigt auf einer Skala von 50µm Partikel der Füllstofffraktionen **F**, **M** auf **G2**.

Die hier als bevorzugt vorgeschlagenen Füllstoffe sind großteils wasser-unempfindlich im Vergleich zu Aluminiumnitrid und reagieren auch nicht mit dem Isoliergas SF₆ oder alternativen Isoliergasen. Durch den Einsatz der Gießharze nach der Erfindung ist es möglich, eine extrem kompakte Bauweise einer Schaltanlage im Bereich der Mittel- und Hochspannungsanwendungen zu realisieren, da bestehende Bauteile aus weniger wärmeleitfähigen Formstoffen durch die vorgeschlagenen hochwärmeleitfähigen Formstoffe ersetzt werden können.

Das Gießharz ermöglicht eine Kostenreduktion, da viele interne Kühlkörper der Schaltanlage entfallen durch die Kühlung mit den hochwärmeleitenden Formstoffen. Schließlich ermöglicht der hochwärmeleitfähige Formstoff auch eine Steigerung der Stromratings und liefert damit einen enormen Wettbewerbsvorteil.

35 Die vorliegende Erfindung offenbart erstmals ein universell einsetzbares, im Vakuumverguss beispielsweise bei 70°C sehr fließfähiges, Gießharz, das nach Polymerisation dielektrisch isolierende, hoch wärmeleitfähige und rissunempfindliche Formstoffe ergibt. Die trockenen, ein zu dispergierender

Füllstoffe sind jeweils bevorzugt monomodal in ihrer Korngrößenverteilung und insbesondere bevorzugt sphärisch geformt. Insbesondere die Tetramodalität der eingesetzten Mikrofüllstoffe mit den in 10er Potenzen abgestuften mittleren Partikelgrößen führt zu einer hervorragenden Packungsdichte und zeigt überraschend gute Verarbeitbarkeit und Fließverhalten bei höchsten Füllgraden bis zu 95 Gew.-%, insbesondere bis zu 90 Gew.-%, äquivalent in Volumenanteilen von 65 Vol% bis 72 Vol%. Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, derart hochgefüllte und damit hoch-wärmeleitfähige Gießharze in den eingangs genannten Anlagen für Automatisches Druck-Gelieverfahren -ADG- und/oder in einer (Vakuum-)Umlaufgießanlage -UGA- einzusetzen.

Patentansprüche

1. Gießharz, zumindest zwei Komponenten **A)** und **B)** umfassend, wobei Komponente **A)** eine Flüssigkomponente und Komponente **B)** ein Mikrofüllstoff ist und die
- 5 - Komponente **A)** ein Harz auf Epoxidharzbasis umfasst sowie dazugehörigen Härter, Härtungskatalysator und sonstige Additive
- 10 und die
- Komponente **B)** in einer Menge von 70 Gew% bis 98 Gew%, respektive zwischen ca. 55 Vol% und 80 Vol% bezogen auf die unter Normalbedingungen freiwillig-fließende Gießharzmasse und/oder den daraus durch Härtung gebildeten Formstoff,
- 15 Partikel mit mittleren durchschnittlichen Durchmessern d_{50} im Bereich von 0,1 bis 400 μm aus Metalloxiden, Metallnitriden, wie Bornitrid, Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid, umfasst,
- wobei
- 20 - der Mikrofüllstoff zumindest in drei Füllstofffraktionen als sphärisch geformte Füllstoffpartikel vorliegt.
2. Gießharz nach Anspruch 1, wobei die Komponente **B** vier Füllstofffraktionen, die sich hinsichtlich ihrer mittleren Partikelgröße d_{50} unterscheiden, umfasst.
- 25
3. Gießharz nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei in der Komponente **A** polymere, gegen Agglomeration beschichtete Nanopartikel mit Partikelgrößen von 50nm bis 200nm vorliegen.
- 30
4. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine feine Mikrofüllstofffraktion „F“ vorliegt, deren Partikel eine mittleren Partikelgröße d_{50} im Bereich von 1 μm bis 10 μm haben.
- 35
5. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine mittlere Mikrofüllstofffraktion

„M“ vorliegt, deren Partikel eine mittleren Partikelgröße d_{50} im Bereich von 15 μ m bis 95 μ m haben.

- 5 6. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine oder zumindest zwei grobe Mikrofüllstofffraktionen „G“ vorliegen, deren Partikel eine mittleren Partikelgröße d_{50} im Bereich von 150 μ m bis 500 μ m aufweisen.
- 10 7. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine feine Mikrofüllstofffraktion „F“ vorliegt, deren Partikel aus Aluminiumoxid Al_2O_3 sind.
- 15 8. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine mittlere Mikrofüllstofffraktion „M“ vorliegt, deren Partikel aus Aluminiumoxid Al_2O_3 sind.
- 20 9. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine grobe Mikrofüllstofffraktion „G1“ oder „G2“ vorliegt, deren Partikel aus Aluminiumoxid Al_2O_3 sind.
- 25 10. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** eine grobe Mikrofüllstofffraktion „G1“ oder „G2“ vorliegt, deren Partikel aus Bornitrid BN sind.
- 30 11. Gießharz nach Anspruch 10, wobei in der Komponente **B** eine grobe Mikrofüllstofffraktion „G1“ oder „G2“ vorliegt, deren Partikel aus hexagonalem Bornitrid BN sind.
- 35 12. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **A** ein Masterbatch eines Epoxidharzes mit hochdispers verteilten polymeren Nanofüllstoffen vorliegt.

13. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** sphärische Mikrofüllstoff-Partikel vorliegen, deren Sphärizität Ψ im Bereich von $\Psi = 0.9$ bis 1.0 liegt.
- 5
14. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** Mikrofüllstoff-Partikel aus Aluminiumoxid, Bornitrid, Magnesiumoxid, Siliciumoxid, Dolomit, jeweils in beliebigen Modifikationen und/oder Gemischen vorliegend, umfasst sind.
- 10
15. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** Mikrofüllstoff-Partikel vorliegen, die zumindest zum Teil beschichtet sind.
- 15
16. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** die feine Mikrofüllstofffraktion „F“ in einer Menge von 25 Gew% bis 45 Gew% vorliegt, bezogen auf Komponente **B**, den Mikrofüllstoff.
- 20
17. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** die mittlere Mikrofüllstofffraktion „M“ in einer Menge von 35 Gew% bis 55 Gew% vorliegt, bezogen auf Komponente **B**, den Mikrofüllstoff.
- 25
18. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** die grobe Mikrofüllstofffraktion „G“ in einer Menge von 5 Gew% bis 25 Gew% vorliegt, bezogen auf Komponente **B**, den Mikrofüllstoff.
- 30
19. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** die grobe Mikrofüllstofffraktion „G“ eine erste grobe Mikrofüllstofffraktion „G1“ aufweist, die in einer Menge von 5 Gew% bis 25 Gew% vorliegt, bezogen auf Komponente **B**, den Mikrofüllstoff.
- 35

20. Gießharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Komponente **B** die grobe Mikrofüllstofffraktion „**G**“ eine zweite grobe Mikrofüllstofffraktion „**G2**“ aufweist, die in einer Menge von 0,1 Gew% bis 10 Gew% vorliegt, bezogen auf Komponente **B**, den Mikrofüllstoff.
21. Formstoff, erhältlich durch Härtung eines Gießharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 20.
22. Elektrische Isolation, insbesondere für gasisolierte Schaltanlagen, mit einem Formstoff nach Anspruch 21.
23. Verwendung eines Gießharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder eines Formstoffes nach Anspruch 21 zur Herstellung einer Isolation einer elektrischen Schaltanlage im Mittel- oder Hochspannungsbereich.

FIG 1

d10: 2,63 μm d50: 34,71 μm d90: 240,14 μm Packungskoeffizient: 83,722 Vol.%

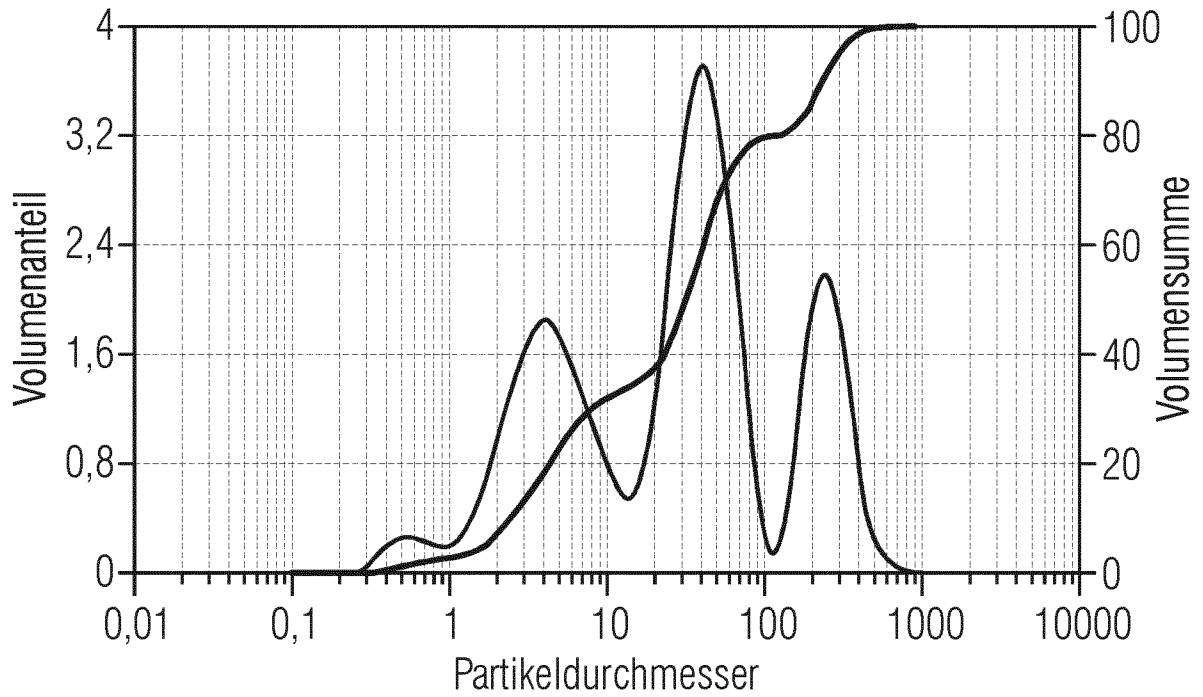


FIG 2

d10: 1,38 μm d50: 4,17 μm d90: 12,6 μm Packungskoeffizient: 72,573 Vol.%

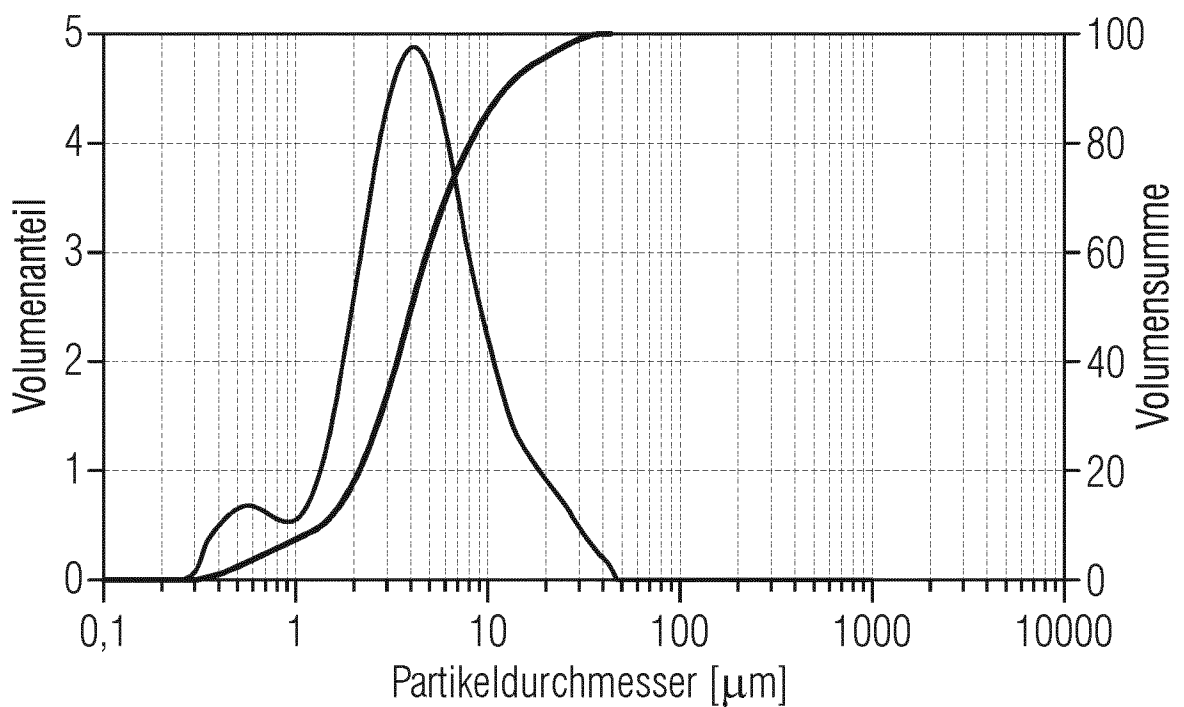


FIG 3

d10: 24,01 μm d50: 41,73 μm d90: 66,14 μm Packungskoeffizient: 66,615 Vol.%

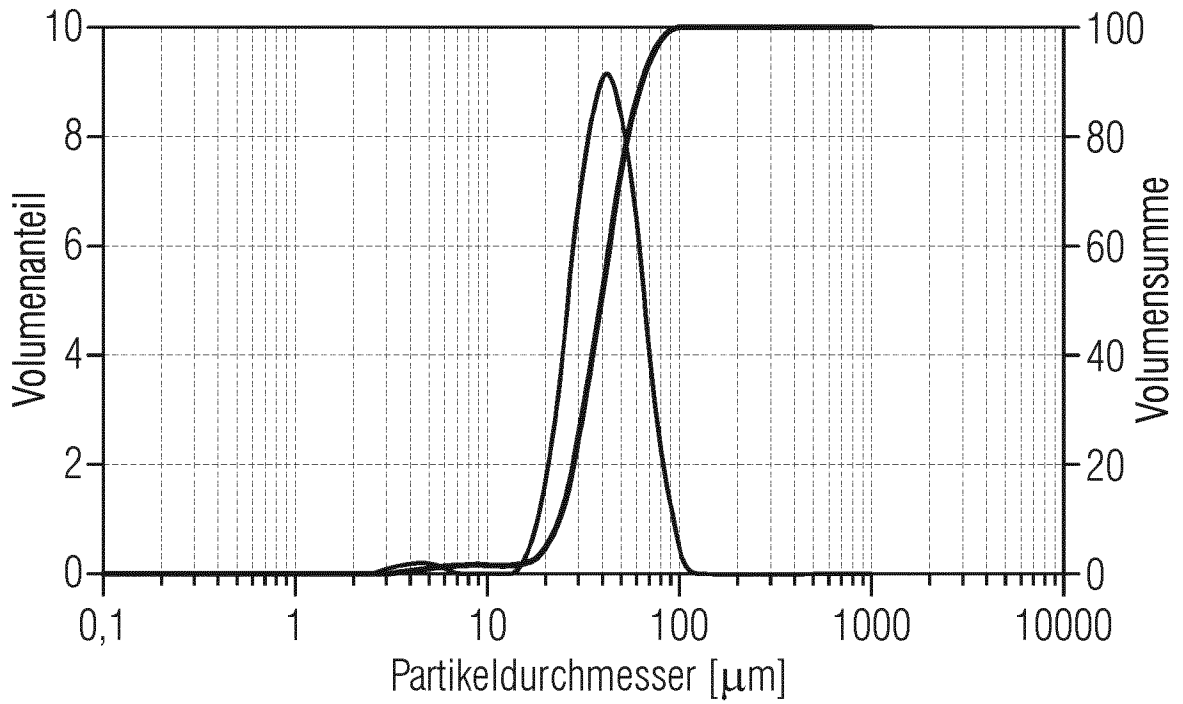


FIG 4

d10: 151,52 μm d50: 240,14 μm d90: 347,1 μm Packungskoeffizient: 64,988 Vol.%

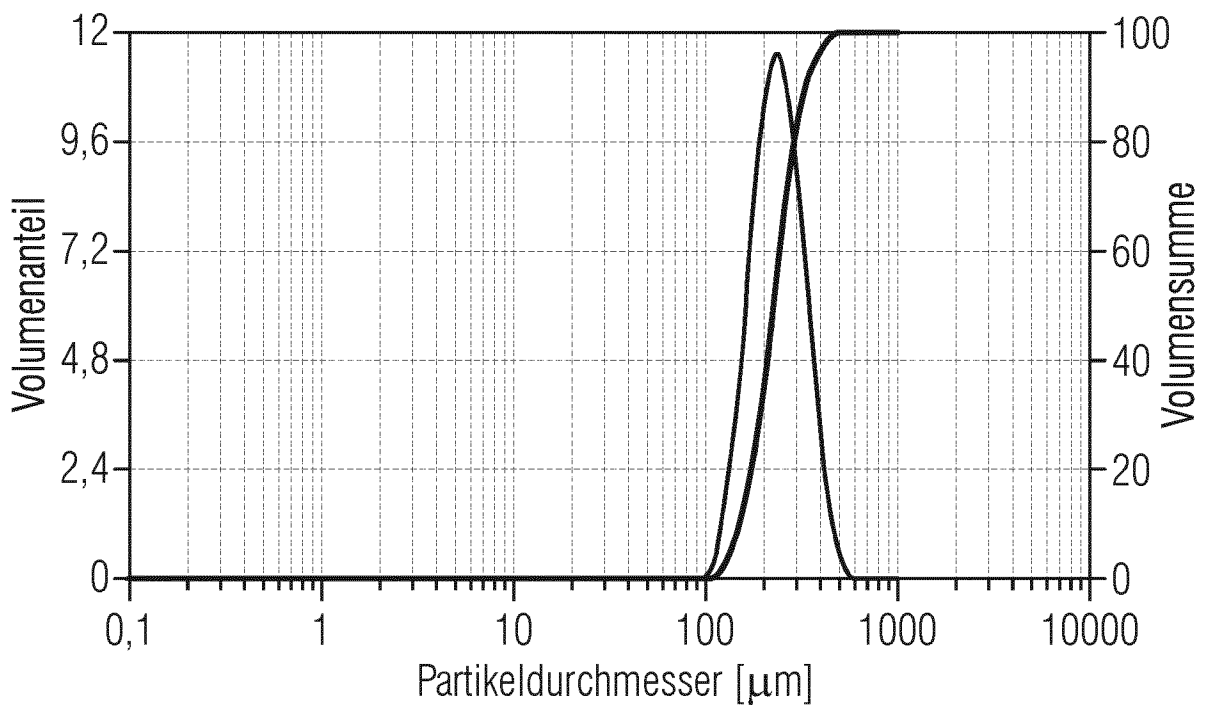


FIG 5

d10: 199,74 μm d50: 347,1 μm d90: 501,72 μm Packungskoeffizient: 68,788 Vol.%

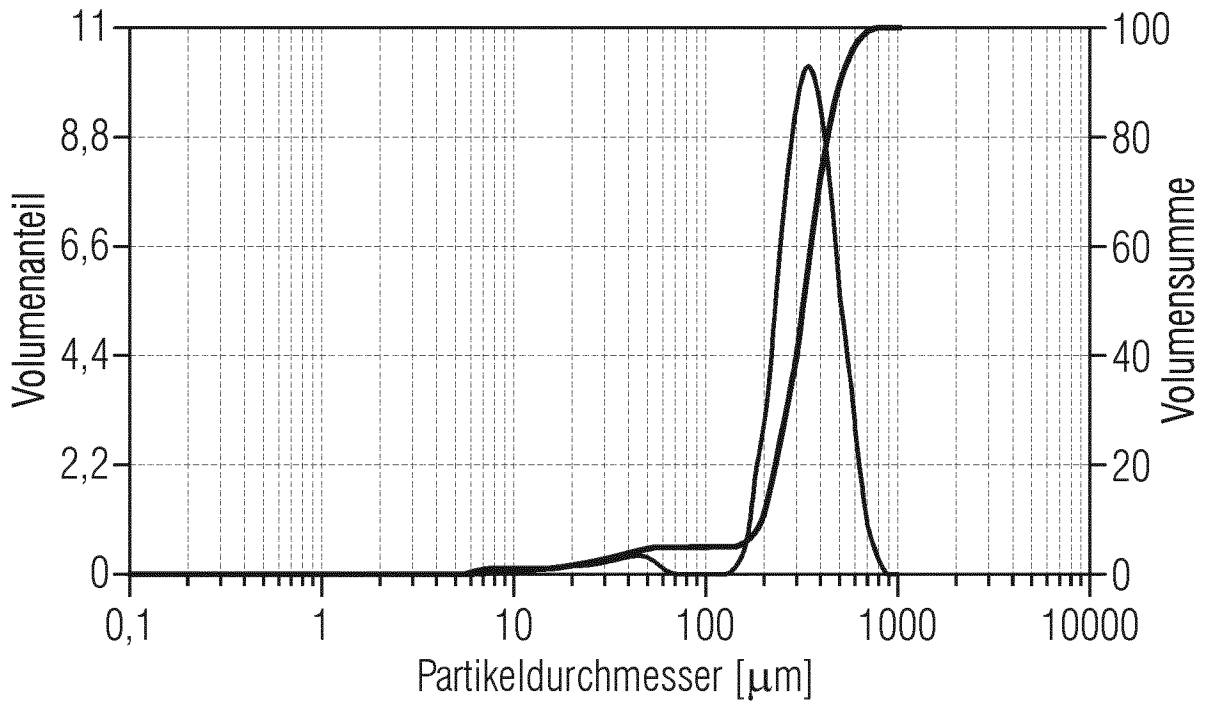


FIG 6

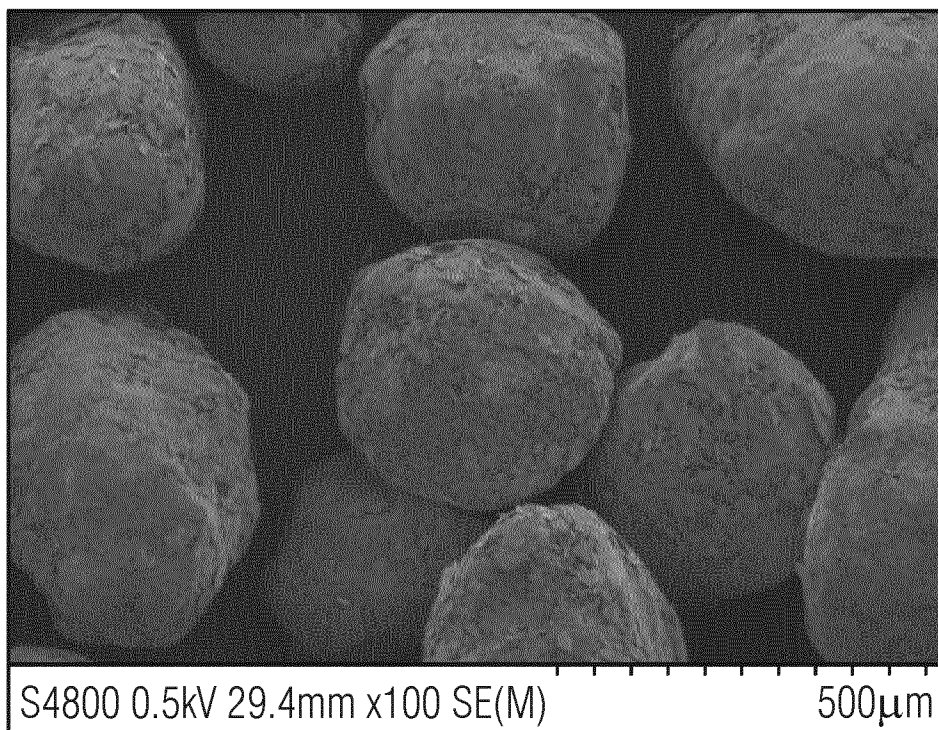


FIG 7

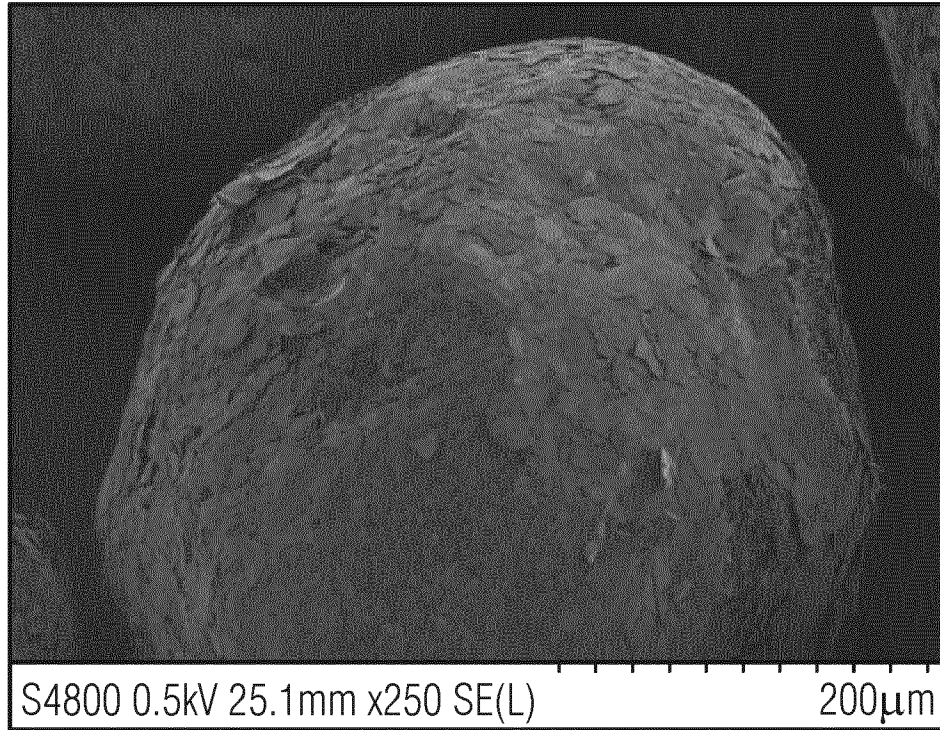


FIG 8

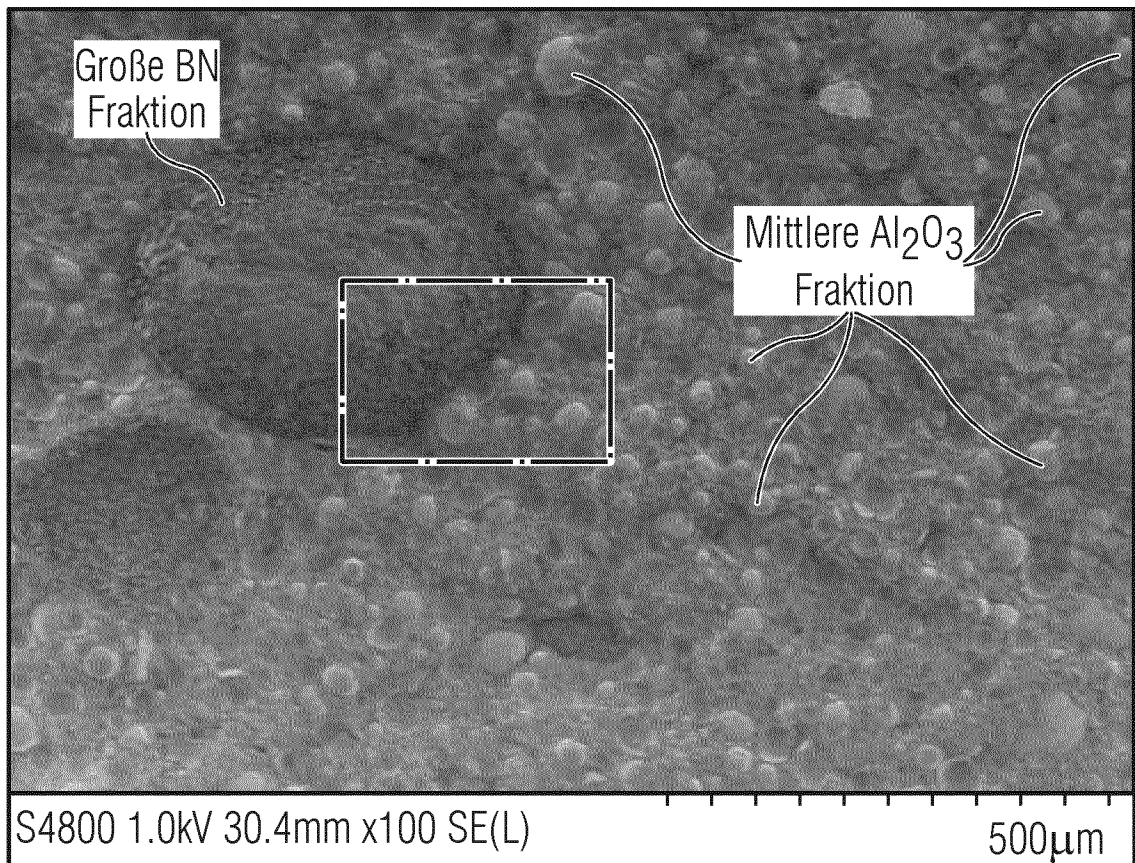


FIG 9

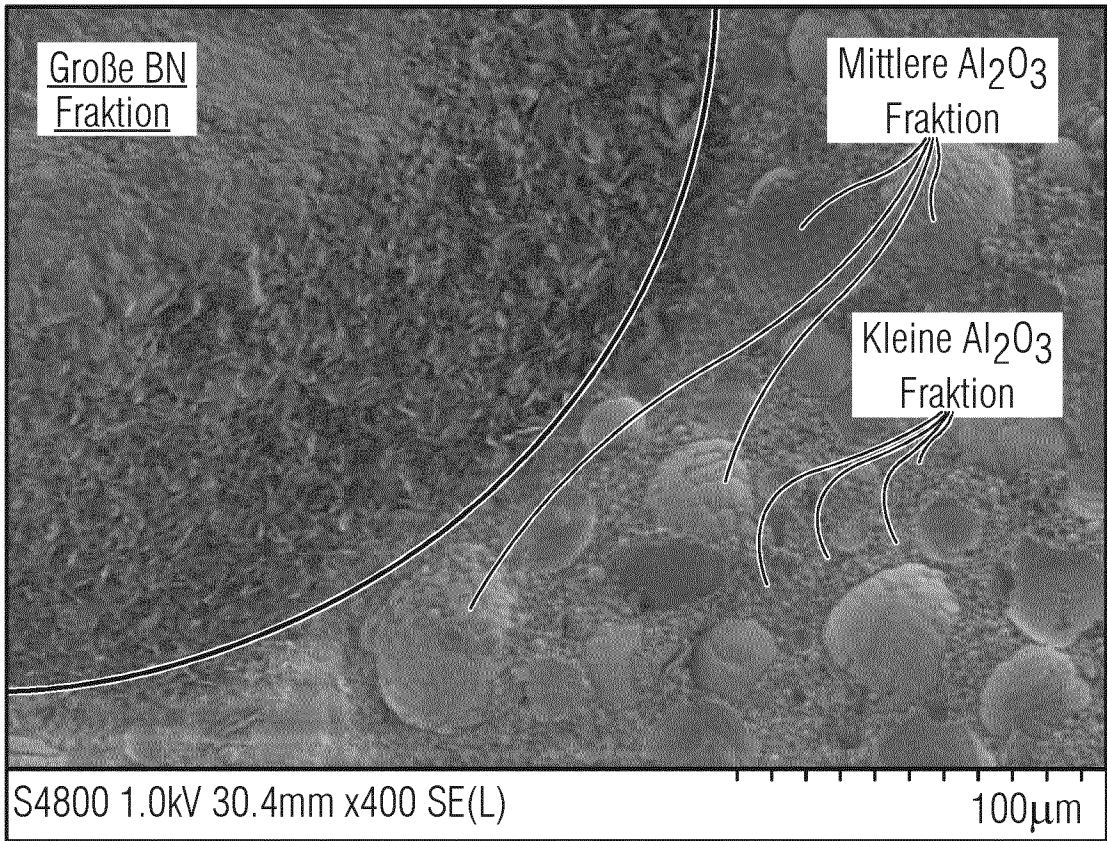


FIG 10

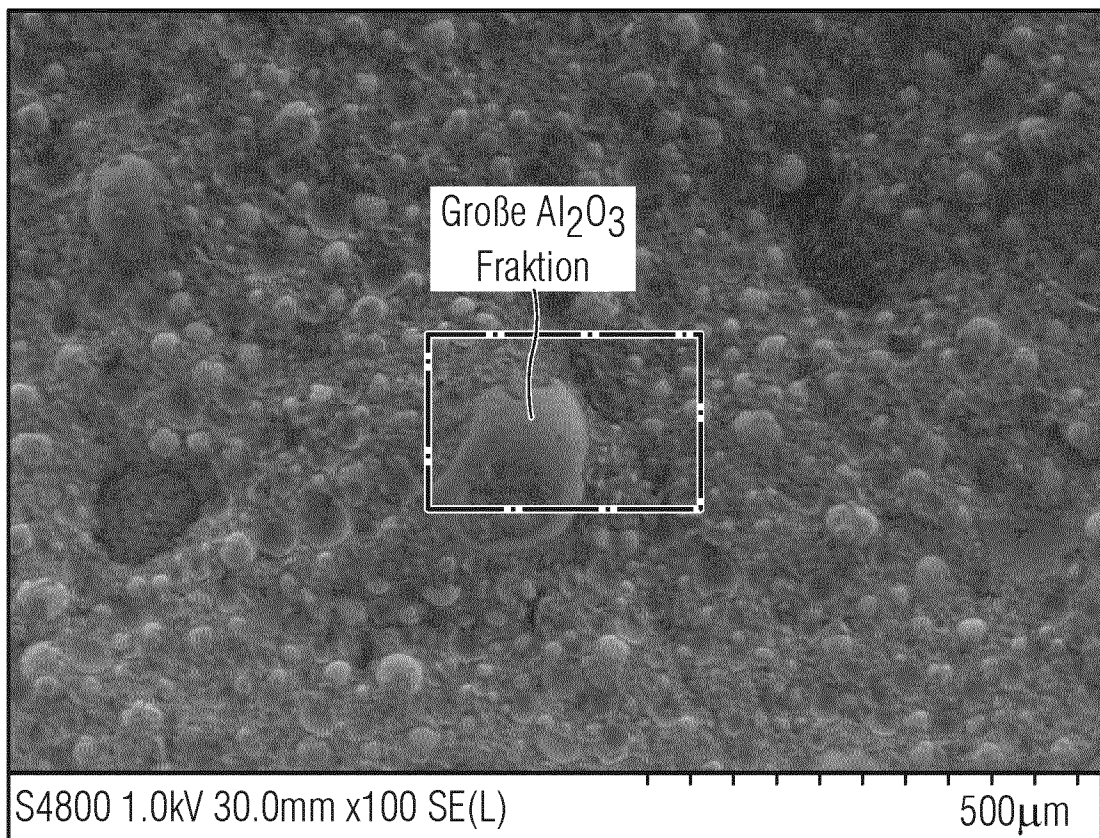


FIG 11

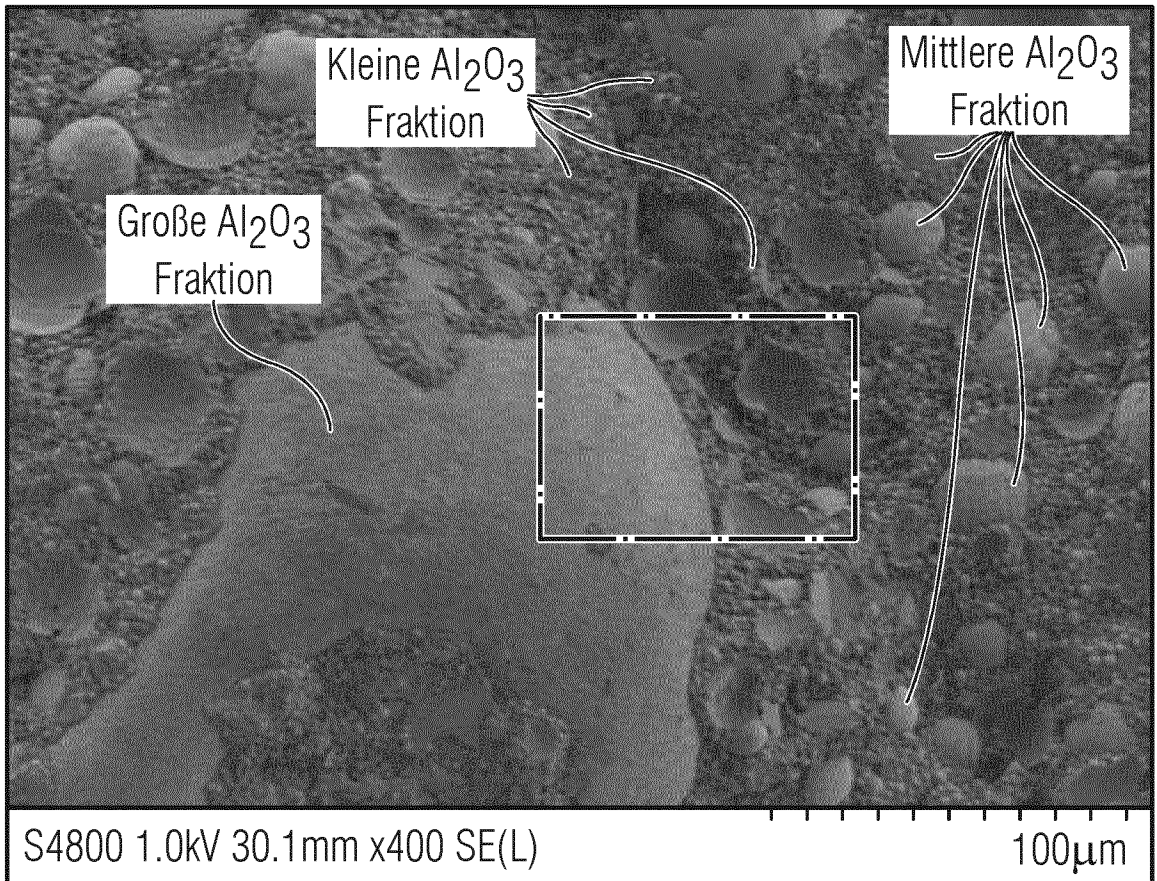


FIG 12

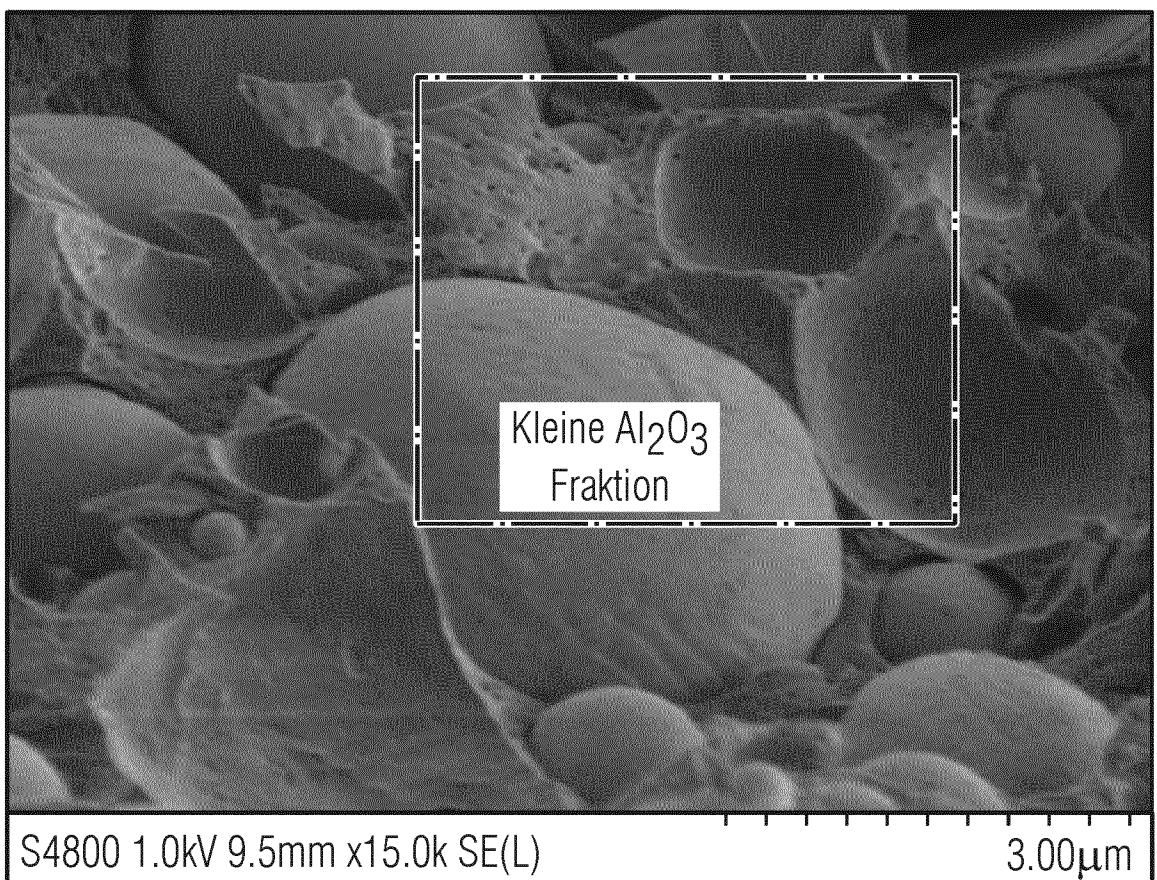


FIG 13

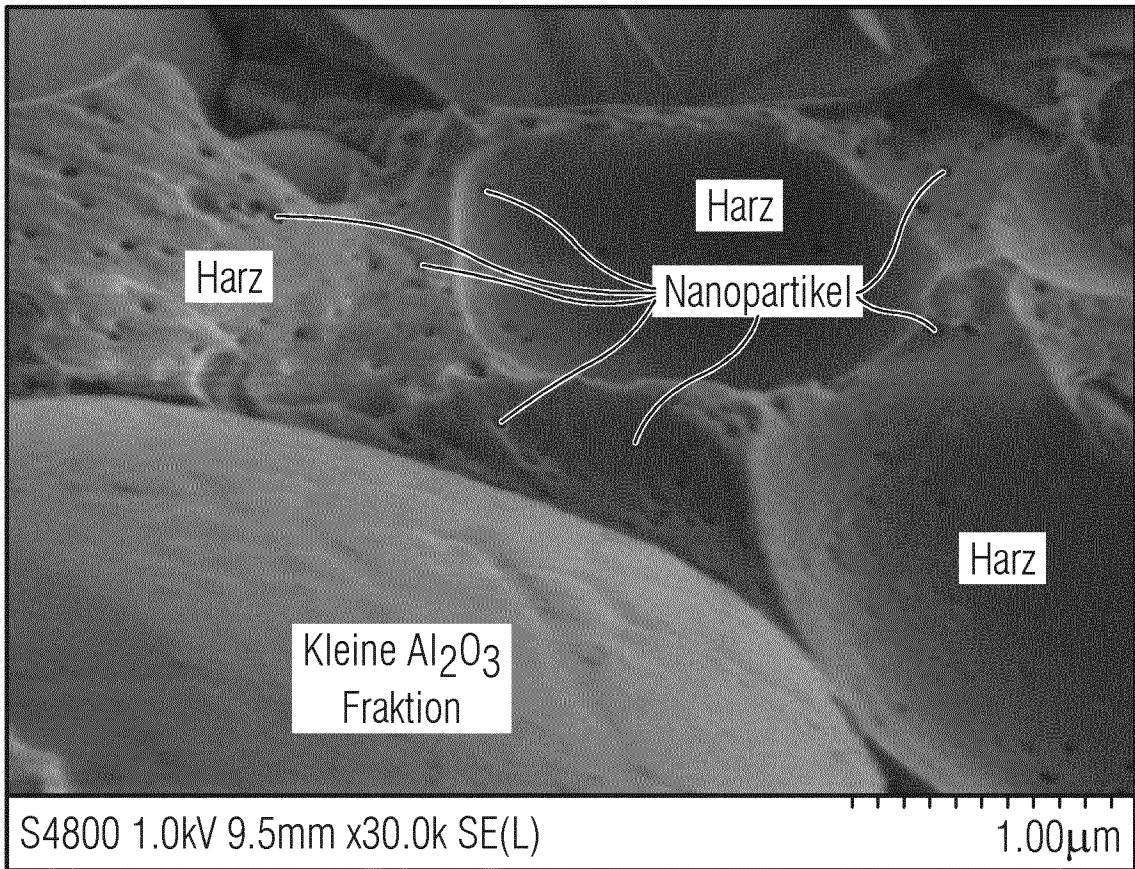


FIG 14

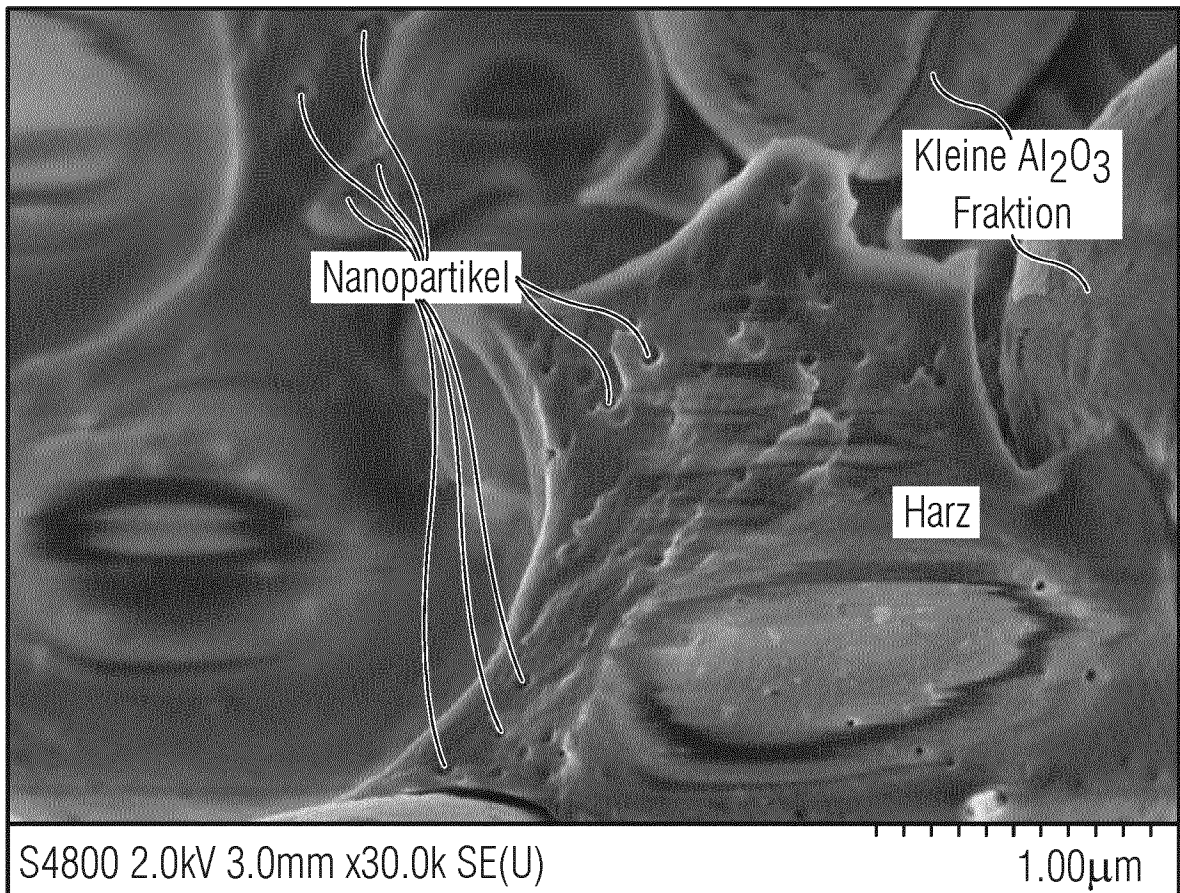


FIG 15

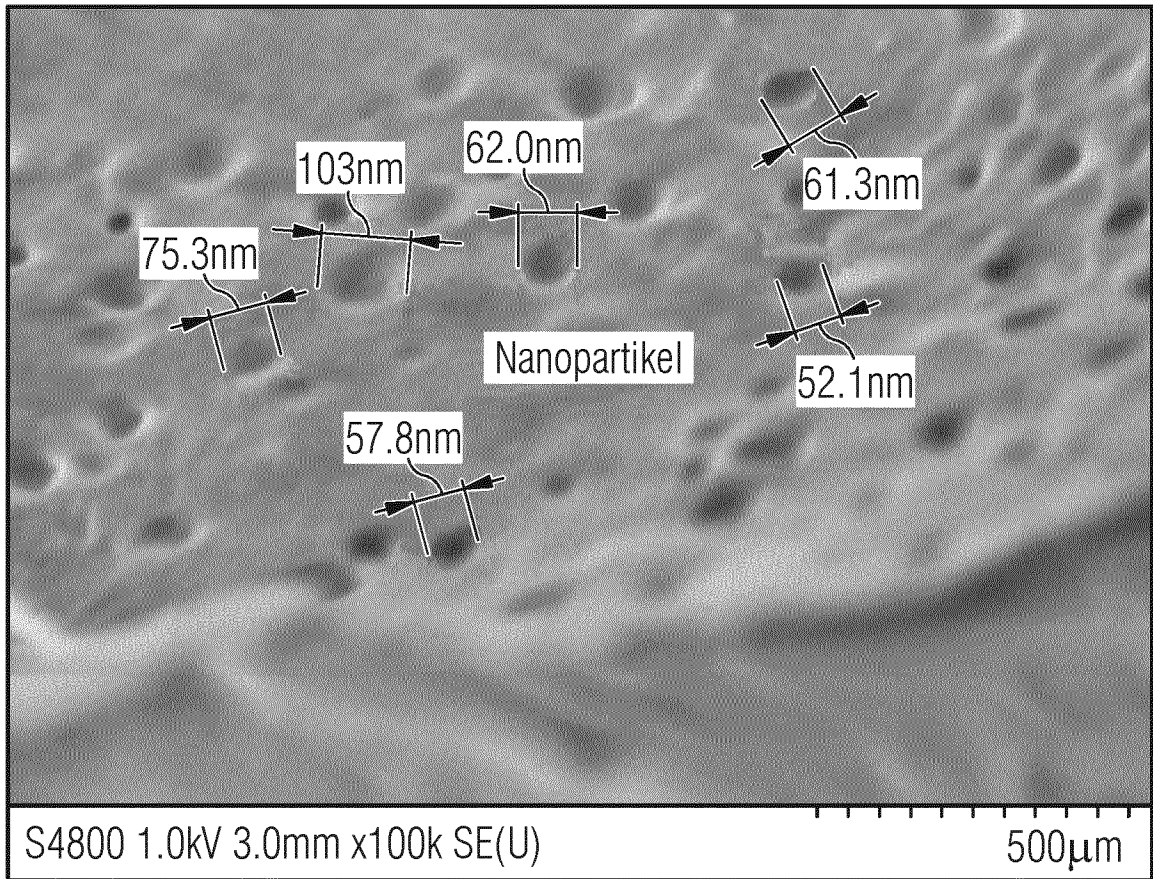


FIG 16

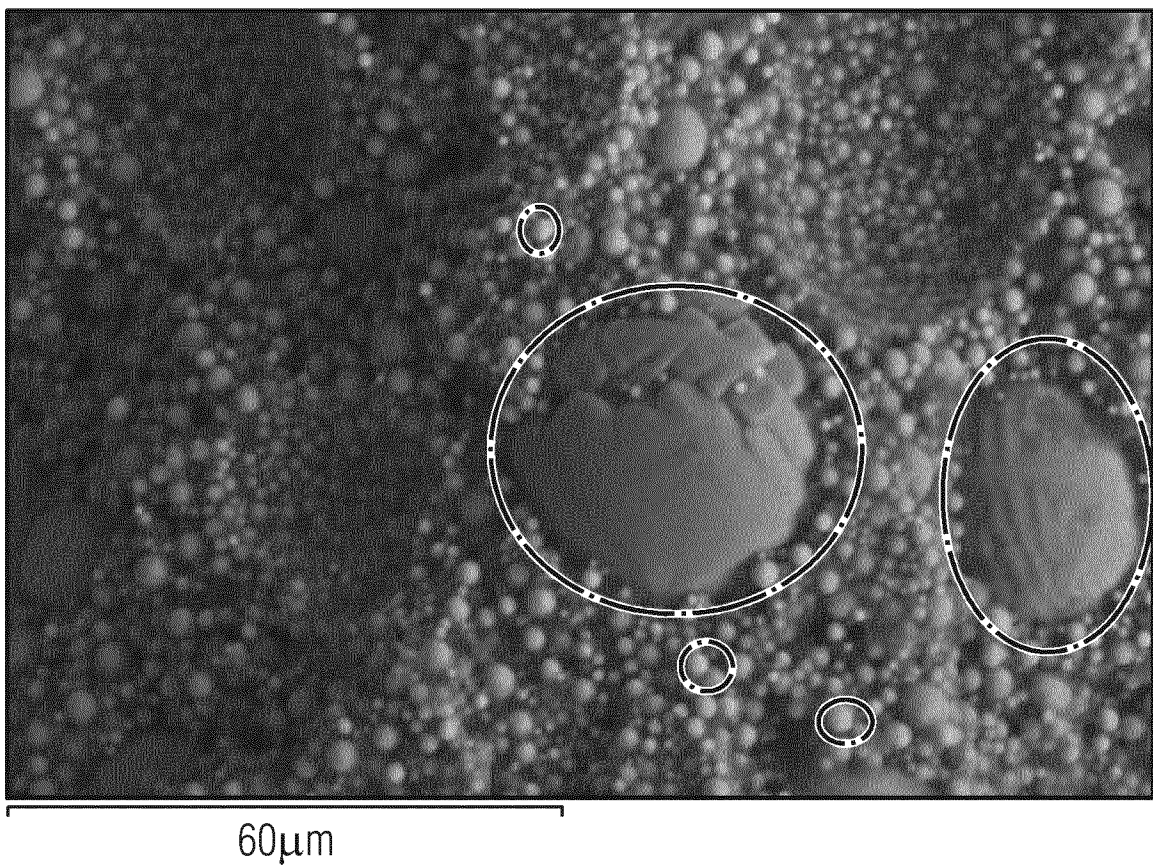


FIG 17

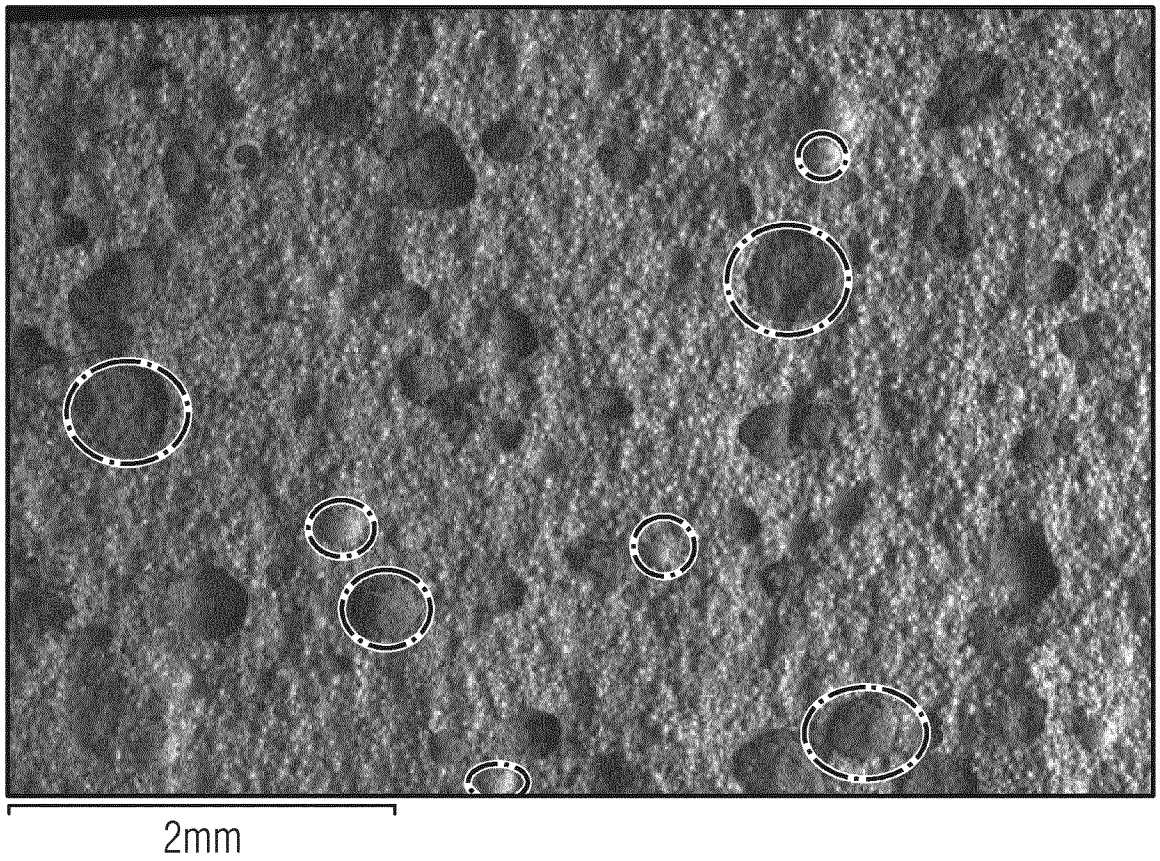


FIG 18

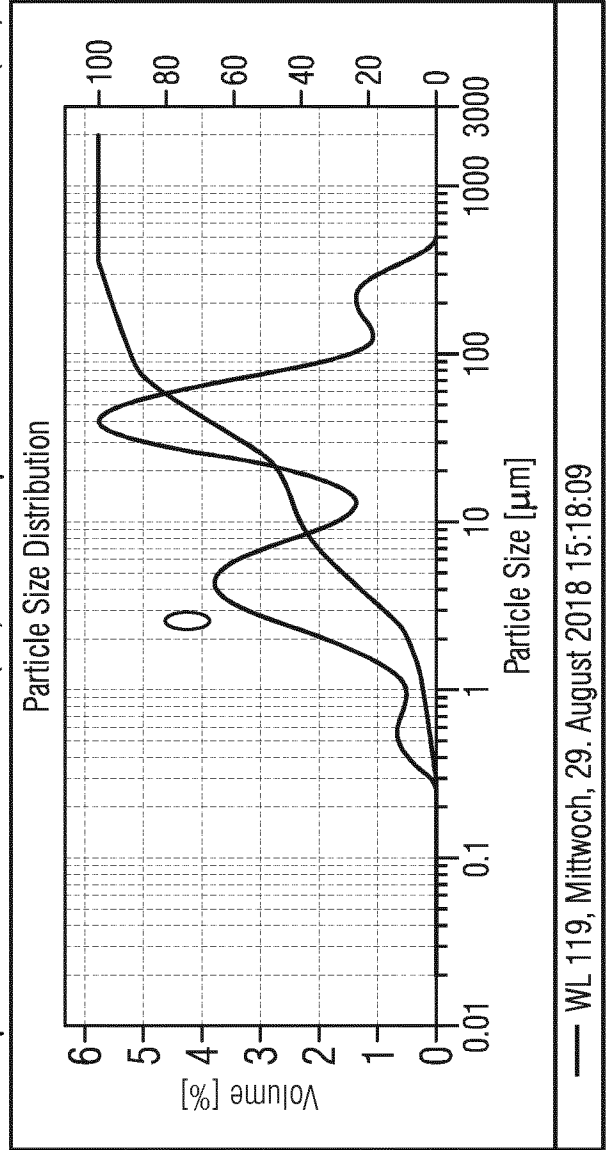


MASTERSIZER Result Analysis Report



Measured: Mitwoch, 29.August 2018 15:18:09
 Analysed: Mitwoch, 29.August 2018 15:18:10

Sample Name:	WL 119	SOP Name:	Al-oxid	Result Source:	Measurement
Sample Source & type:	Veraschung	Measured by:	User		
Sample bulk lot ref:	run1	Accessory Name:	Hydro 2000MU (A)	Obscuration:	11.31 %
Particle Name:	Aluminiumoxid	Analysis model:	General purpose	Particle density:	3.900 g/cm ³
Particle Ri:	1.780	Absorption:	0.1	Weighted Residual:	0.583 %
Dispersant Name:	Water	Size range:	0.020 to 2000.000 µm		
Dispersant Ri:	1.330				
Concentration:	0.0078 %Vol	Vol. Weighted Mean D[4, 3]:	42.837 µm	Specific Surface Area:	0.295 m ² /g
Span (10%-90%):	4.078	Uniformity:	1.53	Surface Weighted Mean D[3,2]:	5.212 µm
Result units:	Volume				
d(0.1):	2.290 µm	d(0.5):	23.669 µm	d(0.9):	98.802 µm



— WL 119, Mittwoch, 29. August 2018 15:18:09

FIG 19

d10: 2,63 μm d50: 31,66 μm d90: 151,52 μm Packungskoeffizient: 82,575 Vol.%

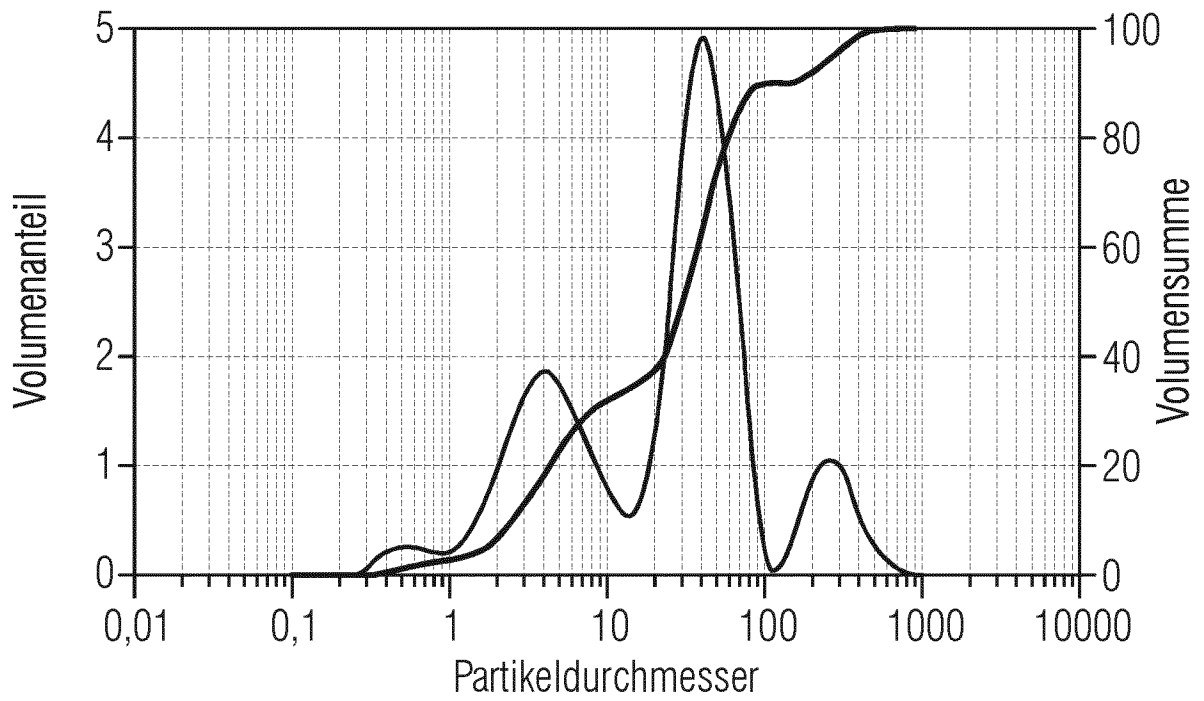
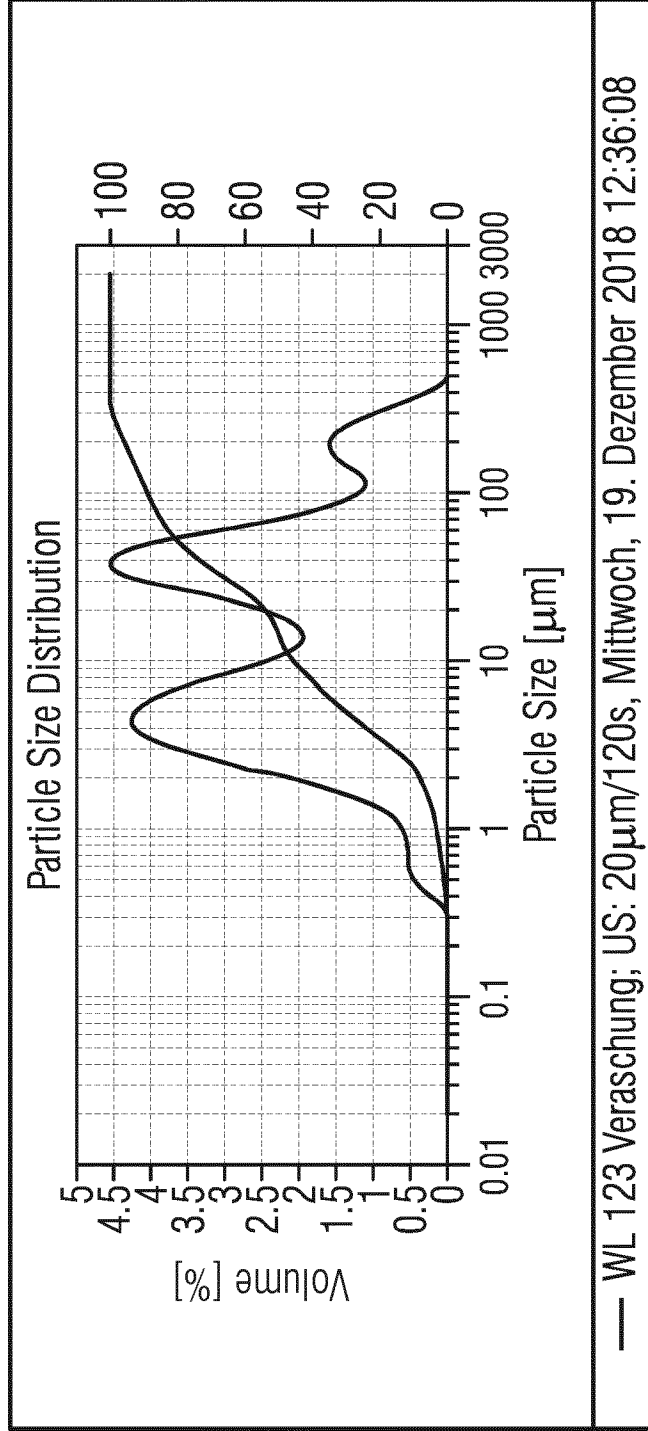


FIG 20

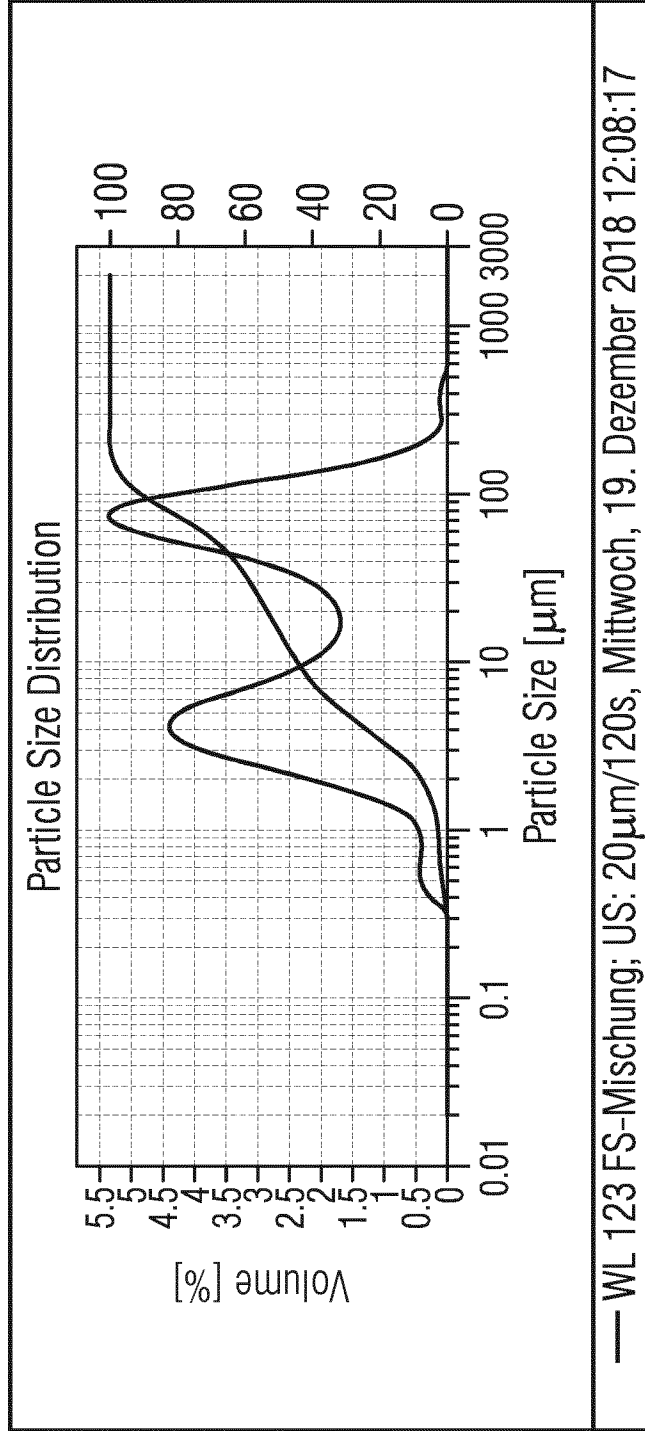
Concentration: 0.0061 %Vol Vol. Weighted Mean D[4, 3]: 41.276 μm Specific Surface Area: 0.294 m^2/g
Span (10%-90%): 7.955 Uniformity: 2.53 Surface Weighted Mean D[3, 2]: 5.232 μm
Result units: Volume
d(0.1): 2.226 μm d(0.5): 14.353 μm d(0.9): 116.413 μm



— WL 123 Veraschung; US: 20 μm /120s, Mittwoch, 19. Dezember 2018 12:36:08

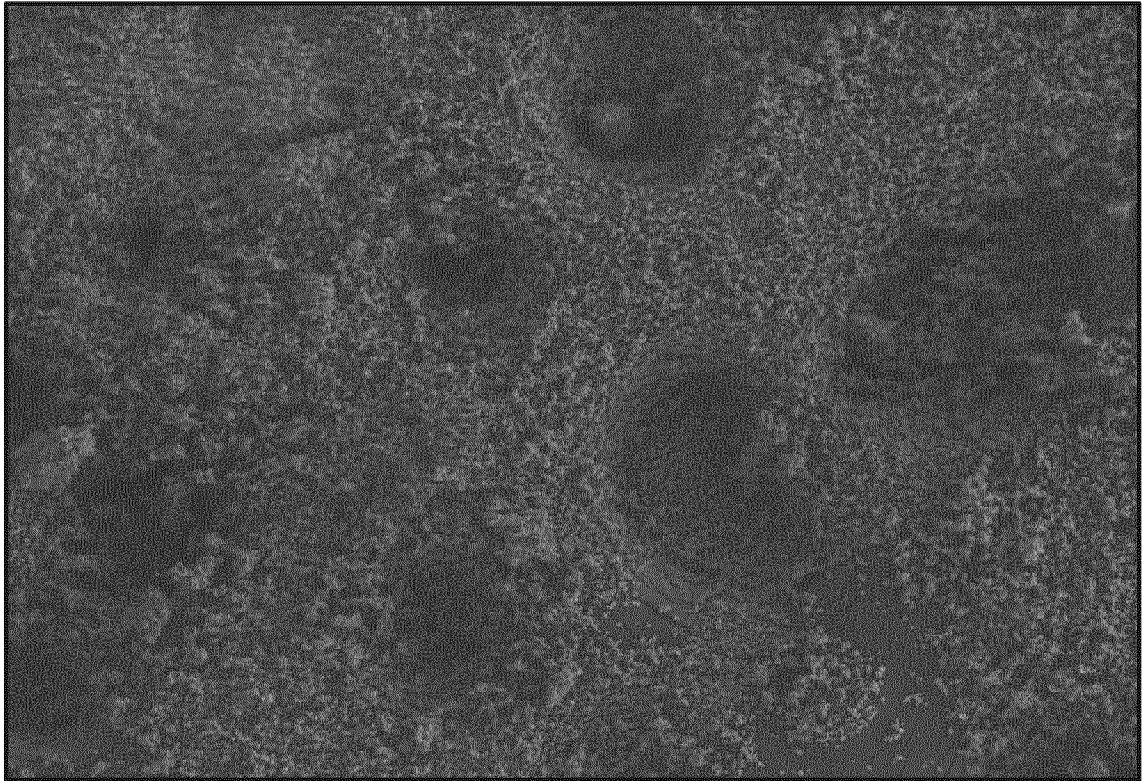
FIG 21

Concentration: 0.0046 %Vol Vol. Weighted Mean D[4, 3]: 38.907 μm Specific Surface Area: 0.277 m^2/g
Span (10%-90%): 6.304 Uniformity: 2.16 Surface Weighted Mean D[3, 2]: 5.557 μm
Result units: Volume
d(0.1): 2.343 μm d(0.5): 15.666 μm d(0.9): 101.096 μm



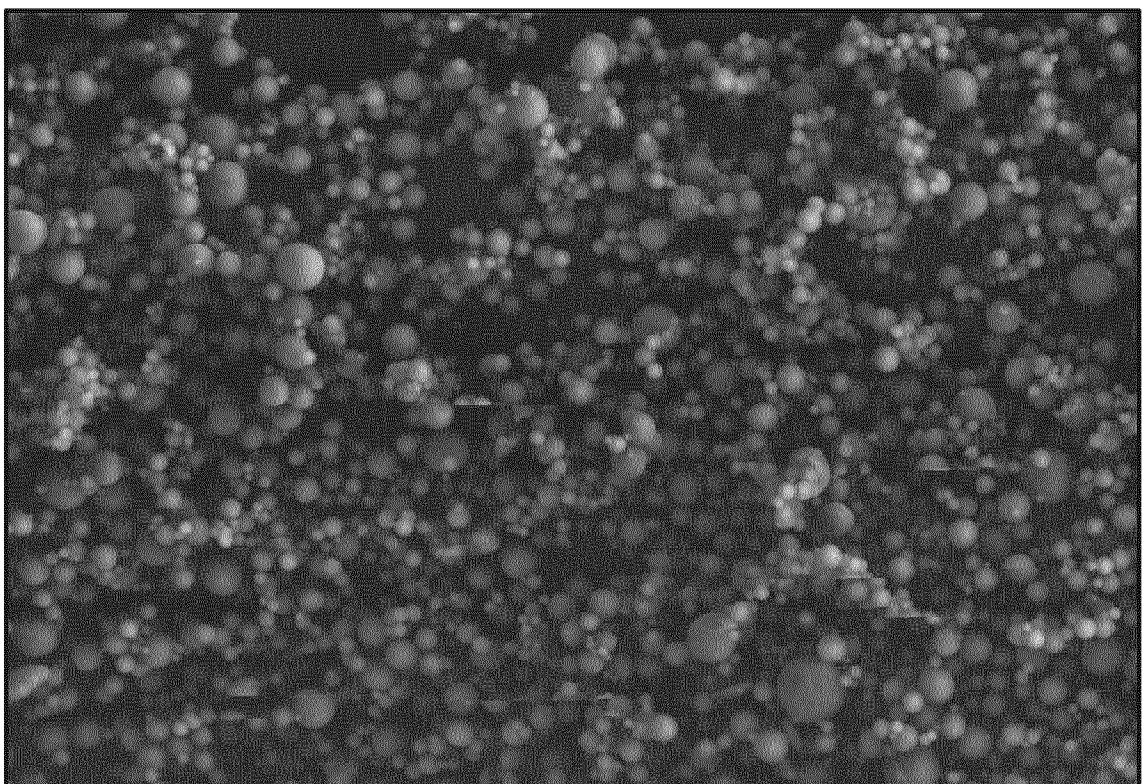
— WL 123 FS-Mischung; US: 20 μm /120s, Mittwoch, 19. Dezember 2018 12:08:17

FIG 22



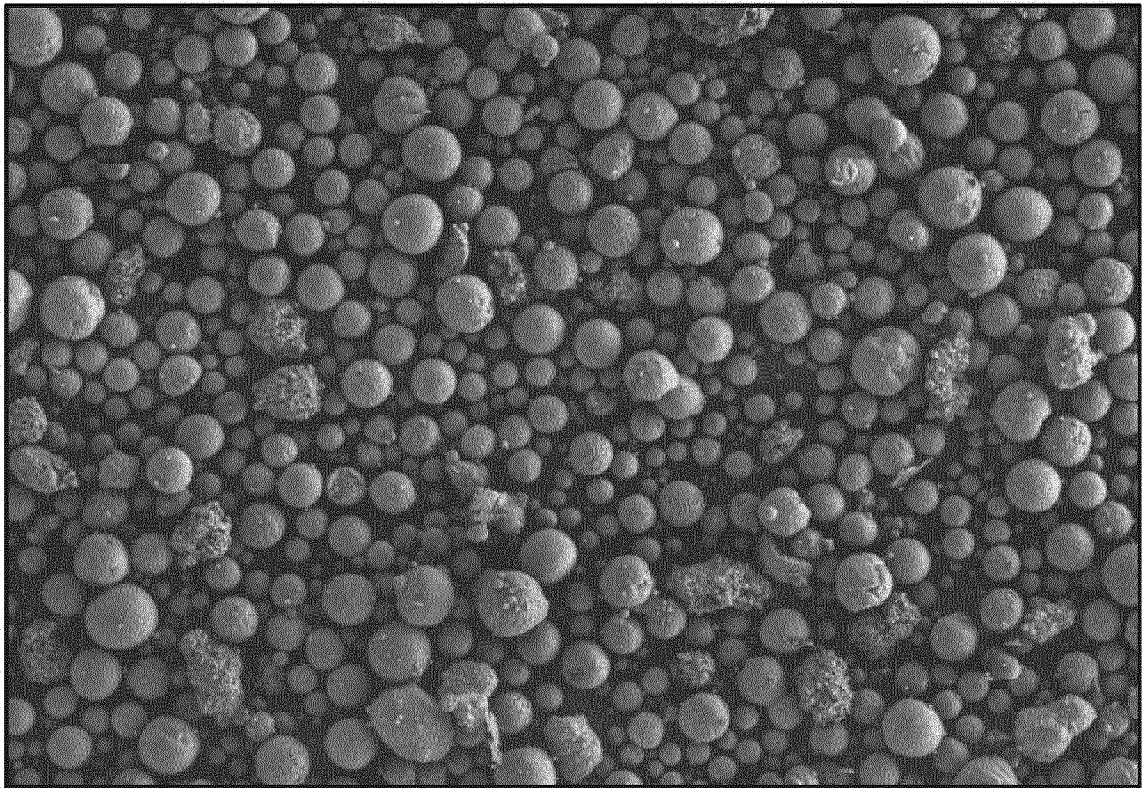
500 μ m

FIG 23



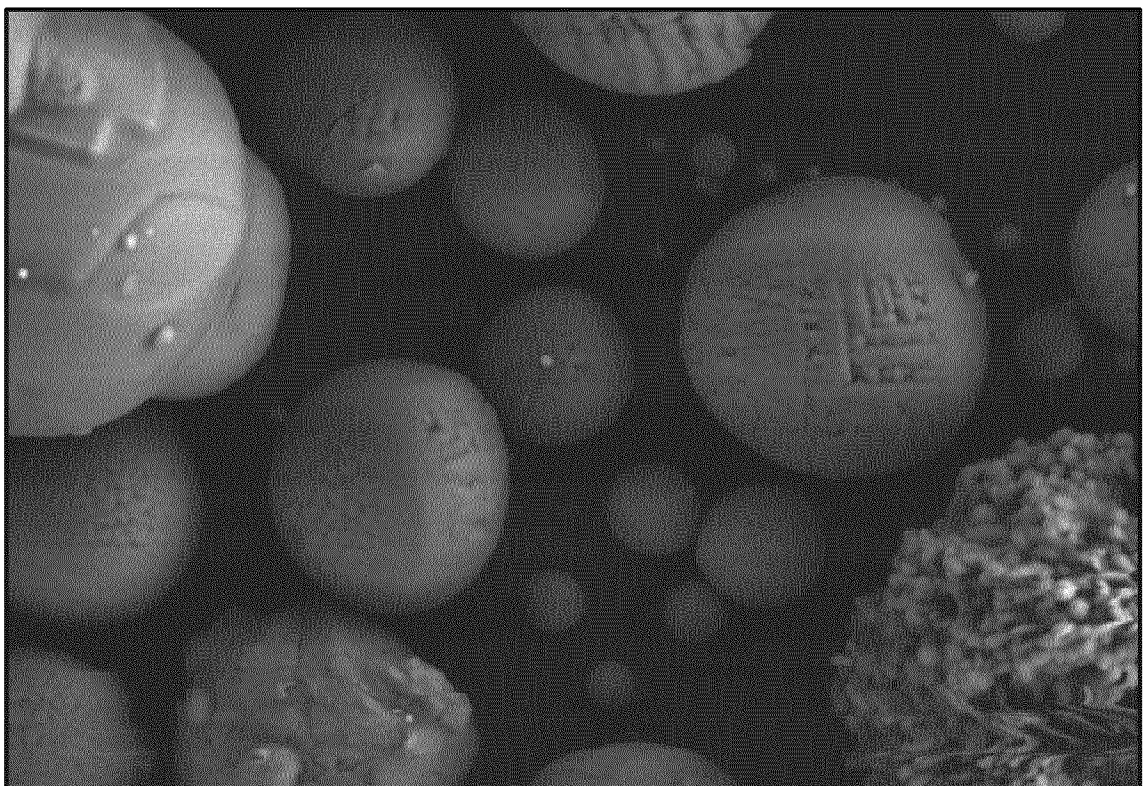
50 μ m

FIG 24



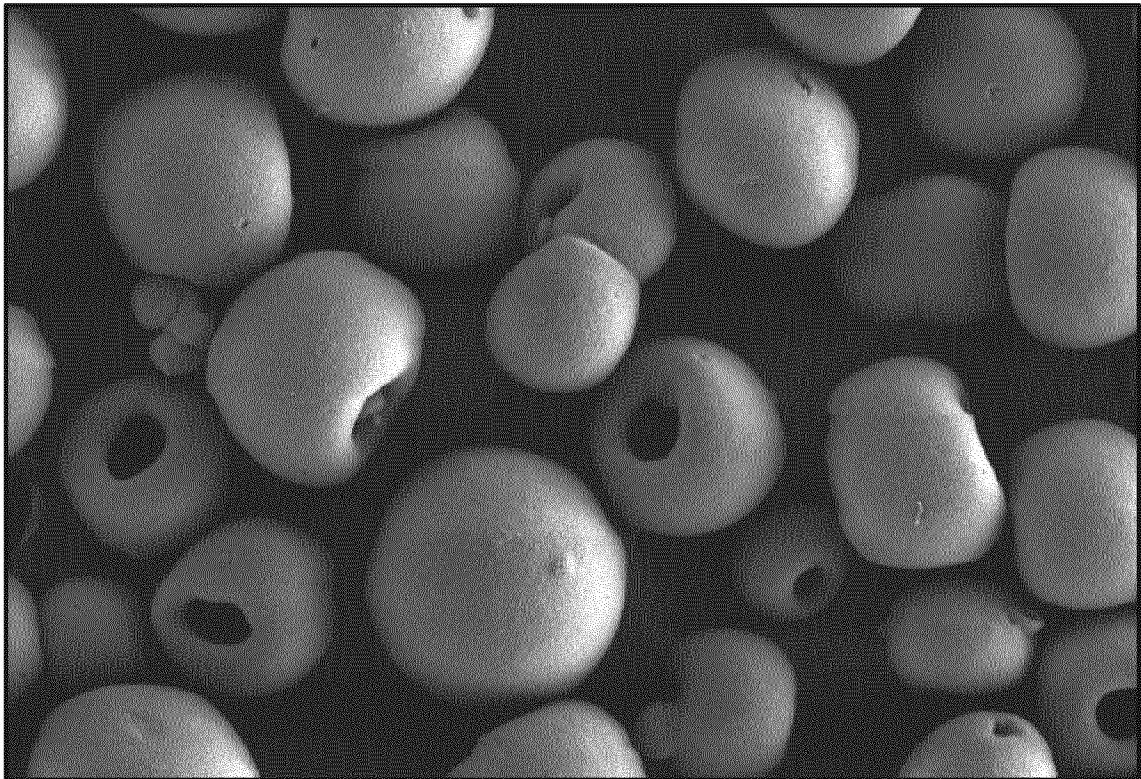
500µm

FIG 25



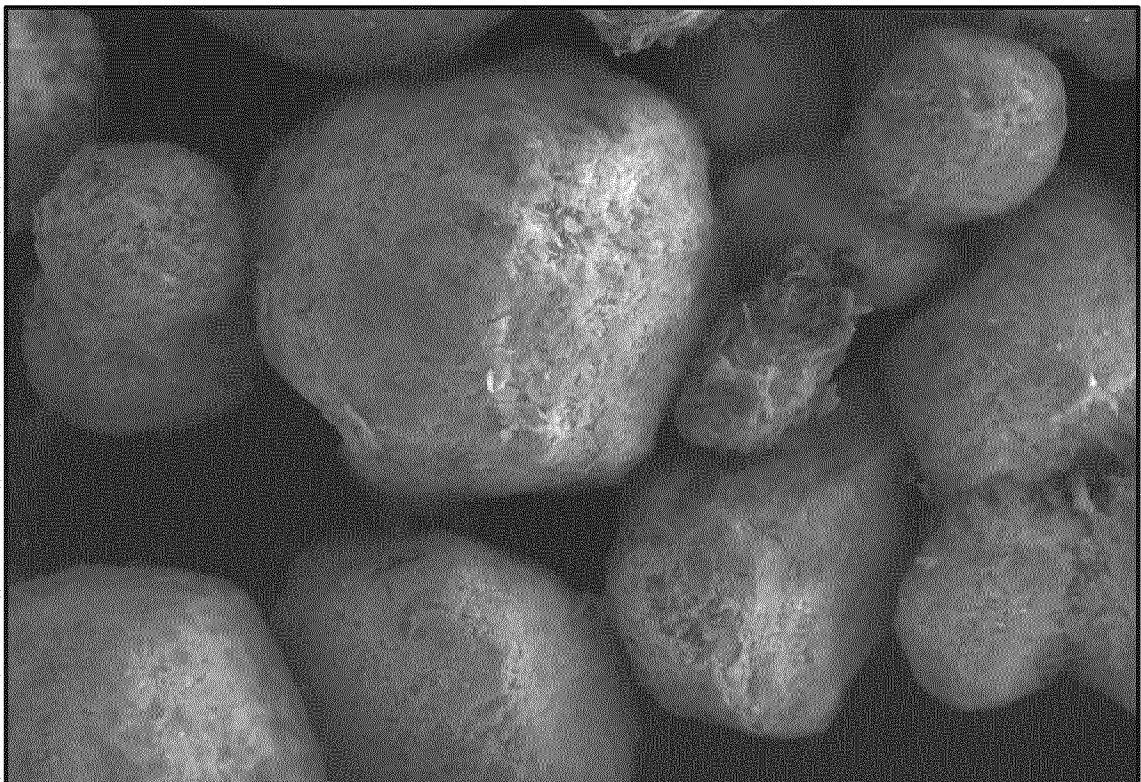
50µm

FIG 26



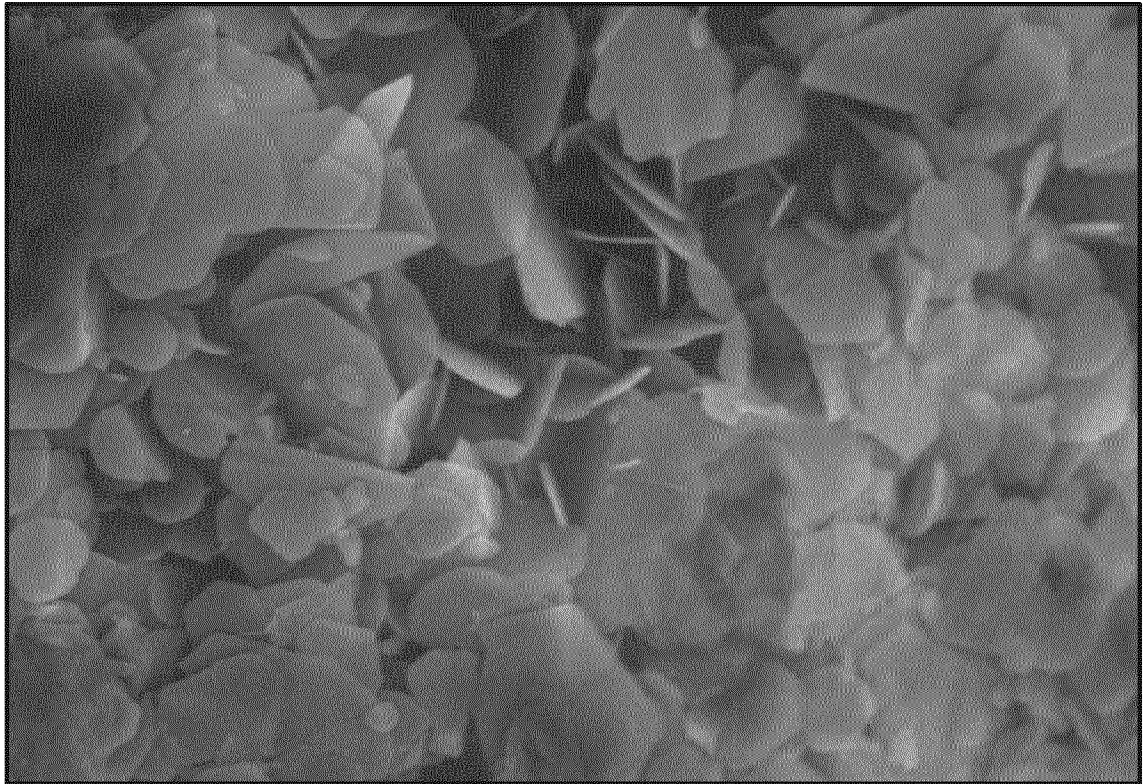
500µm

FIG 27



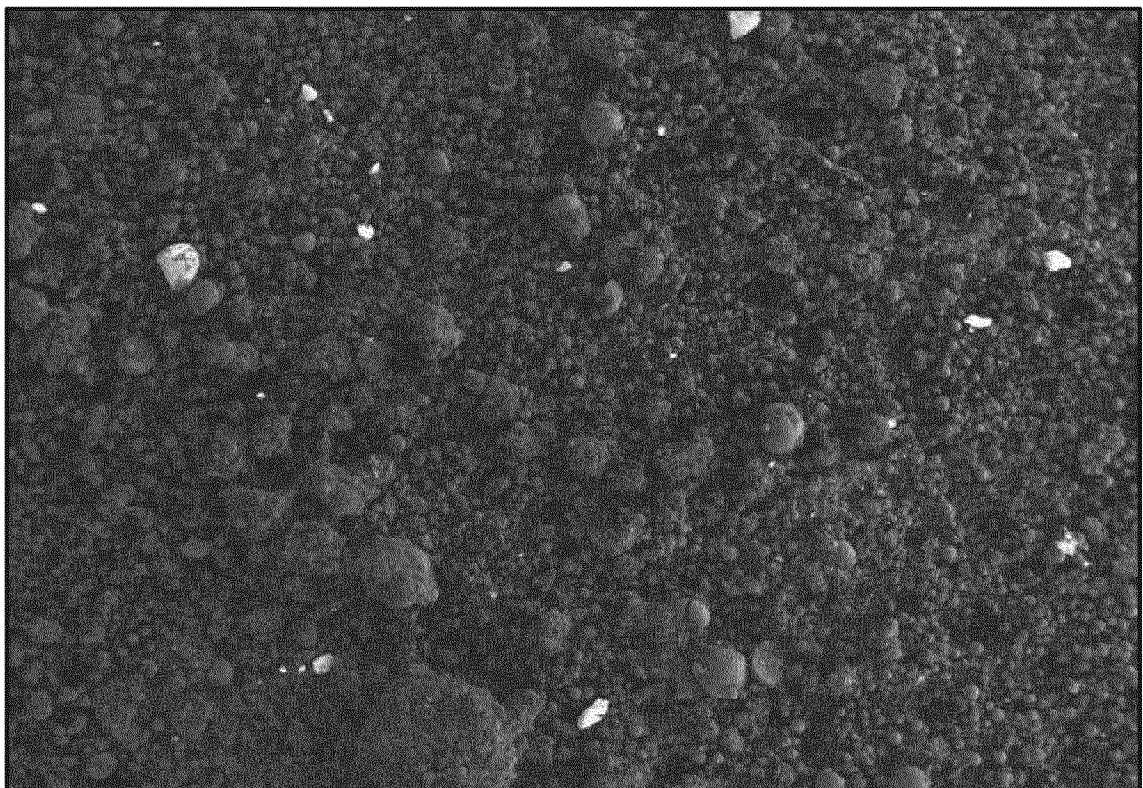
500µm

FIG 28



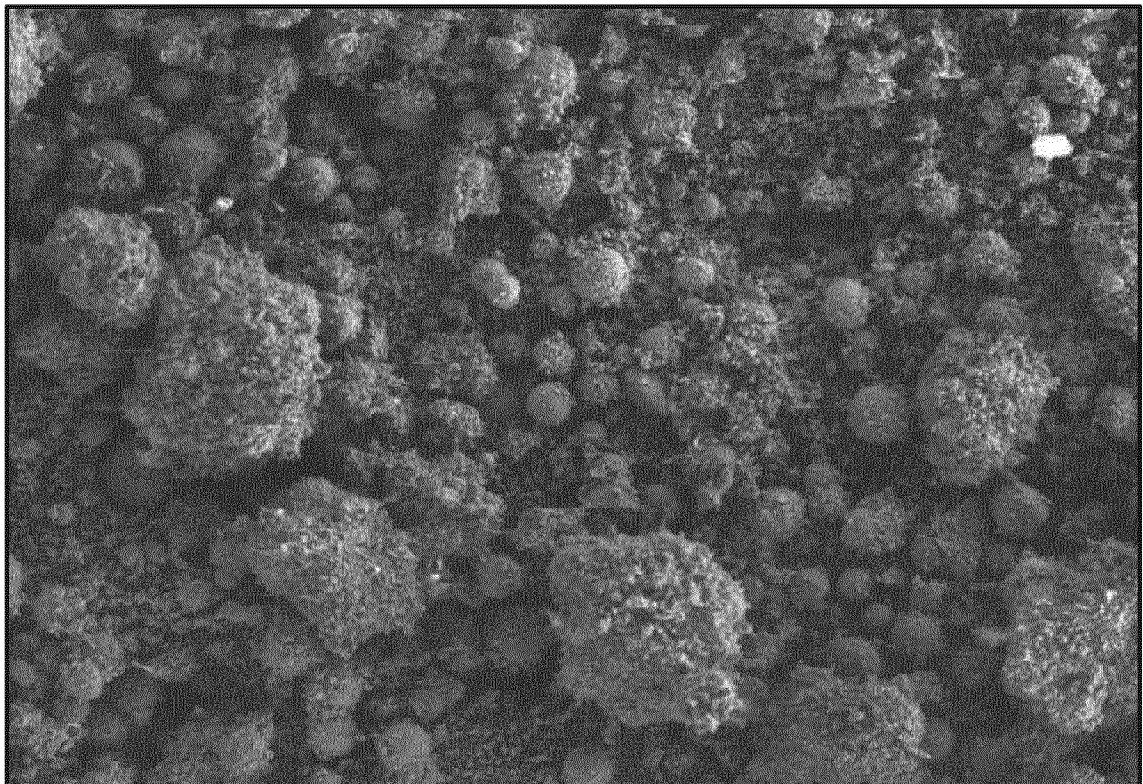
50 μ m

FIG 29



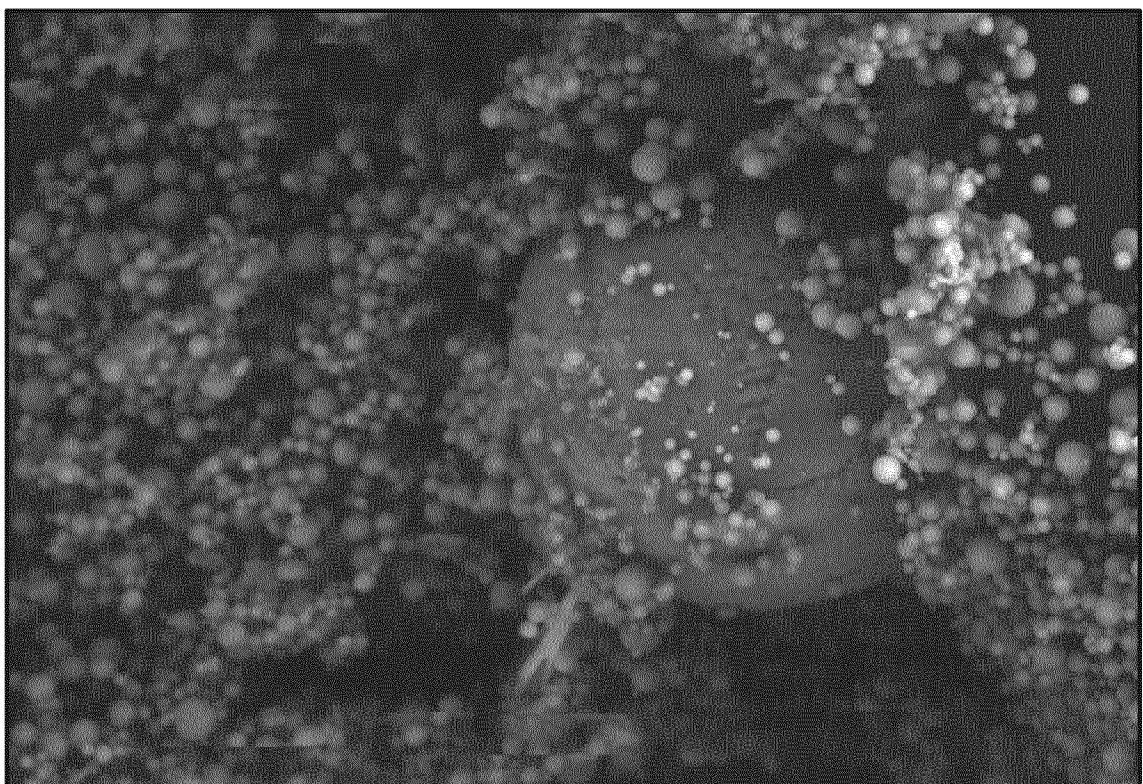
2mm

FIG 30



500 μ m

FIG 31



50 μ m

FIG 32

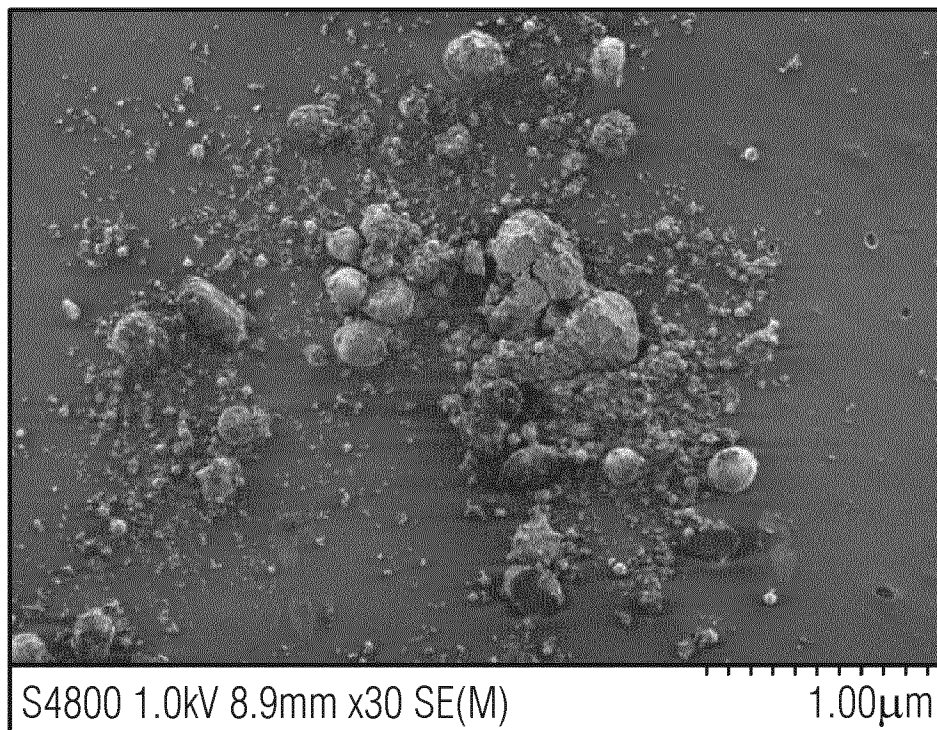


FIG 33

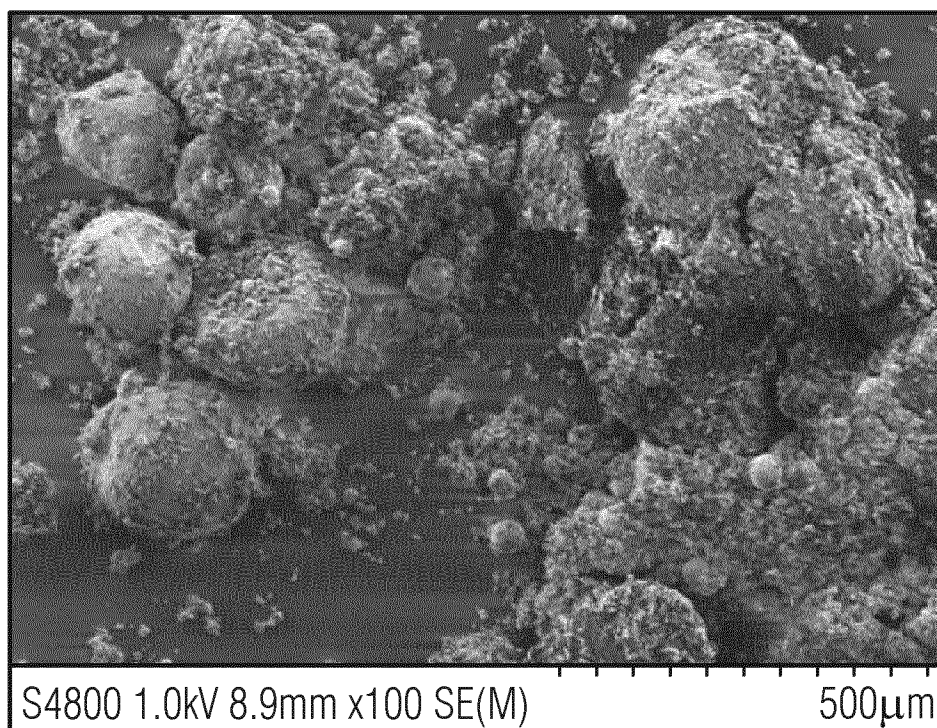


FIG 34



FIG 35

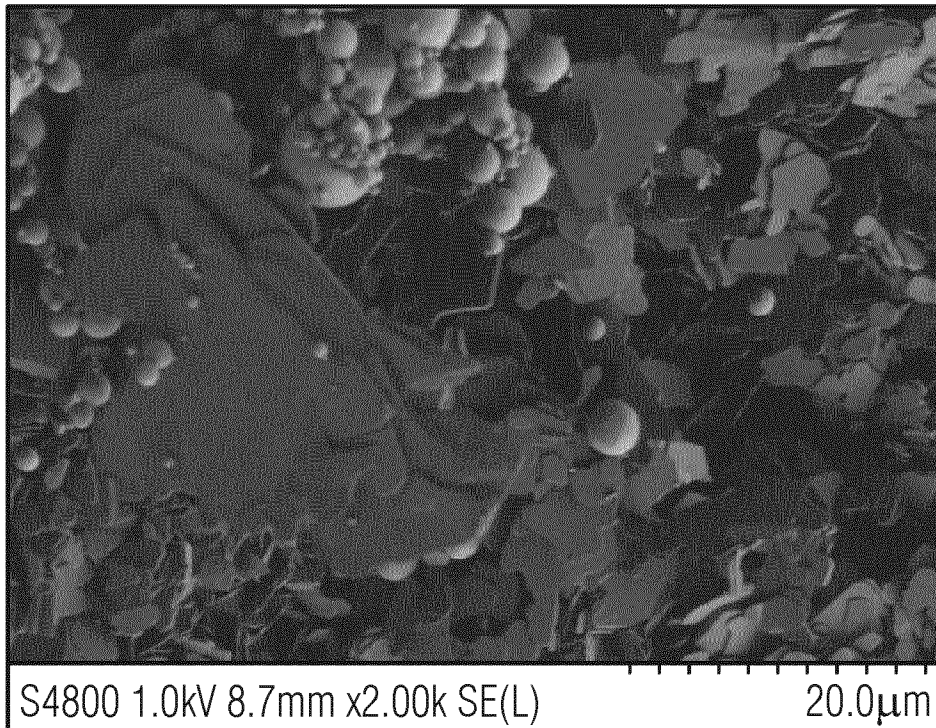


FIG 36

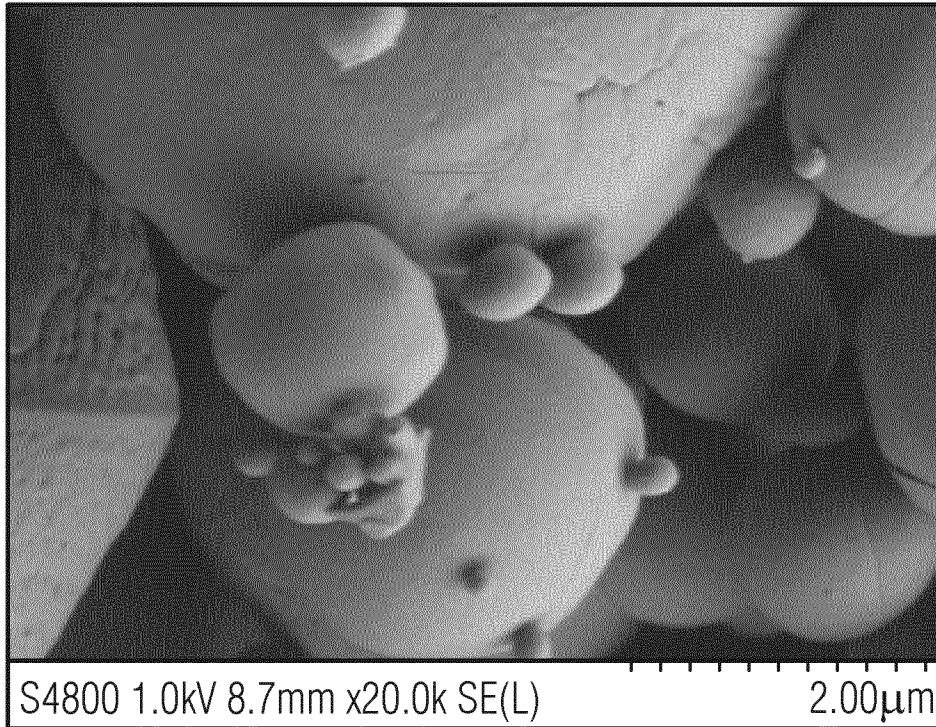


FIG 37

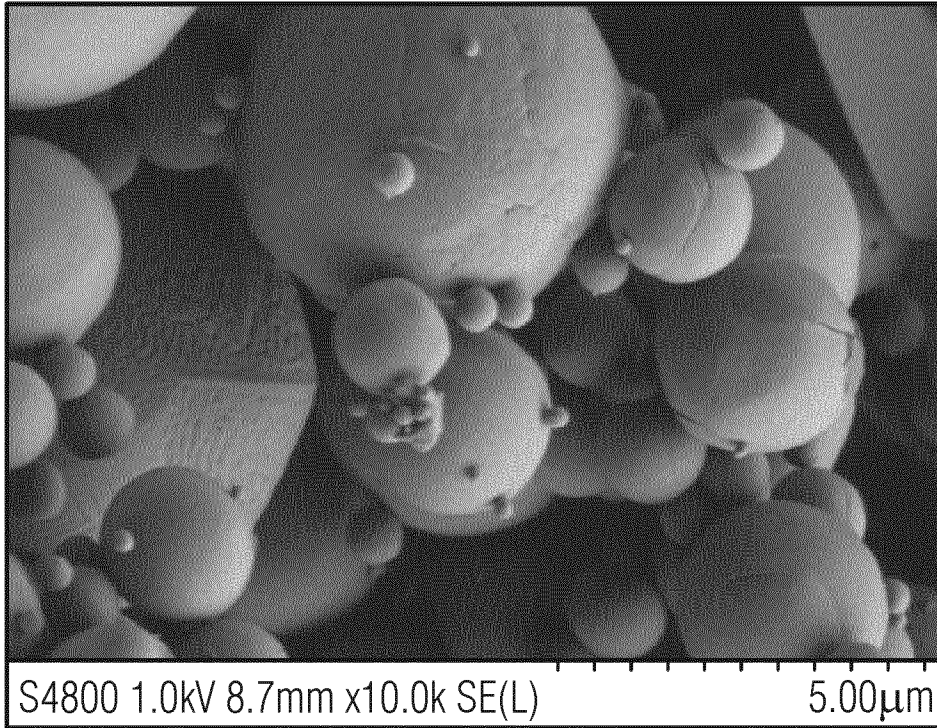


FIG 38

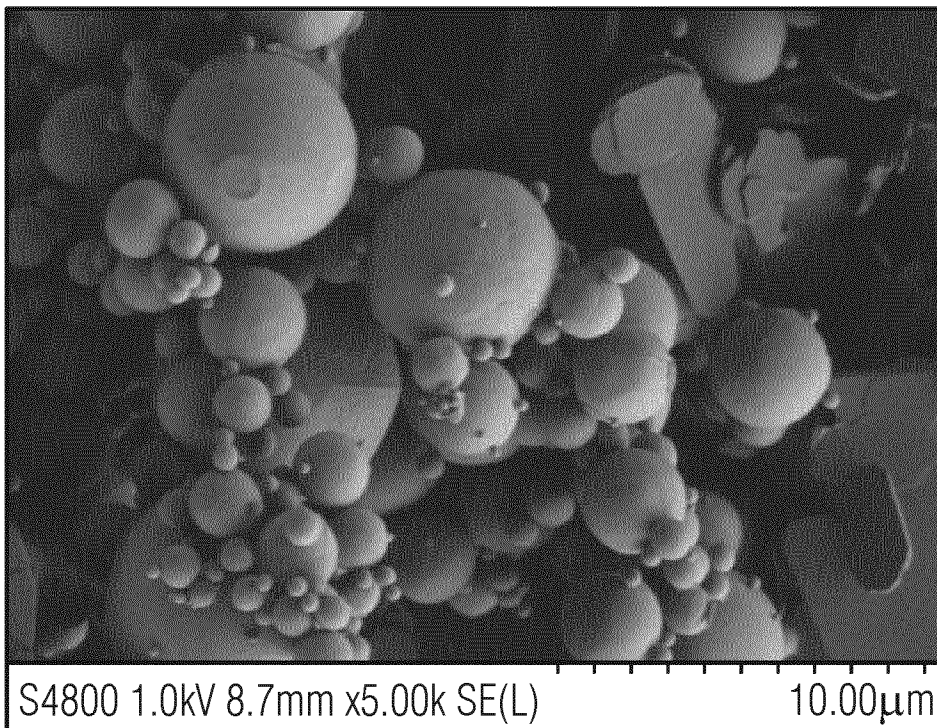


FIG 39

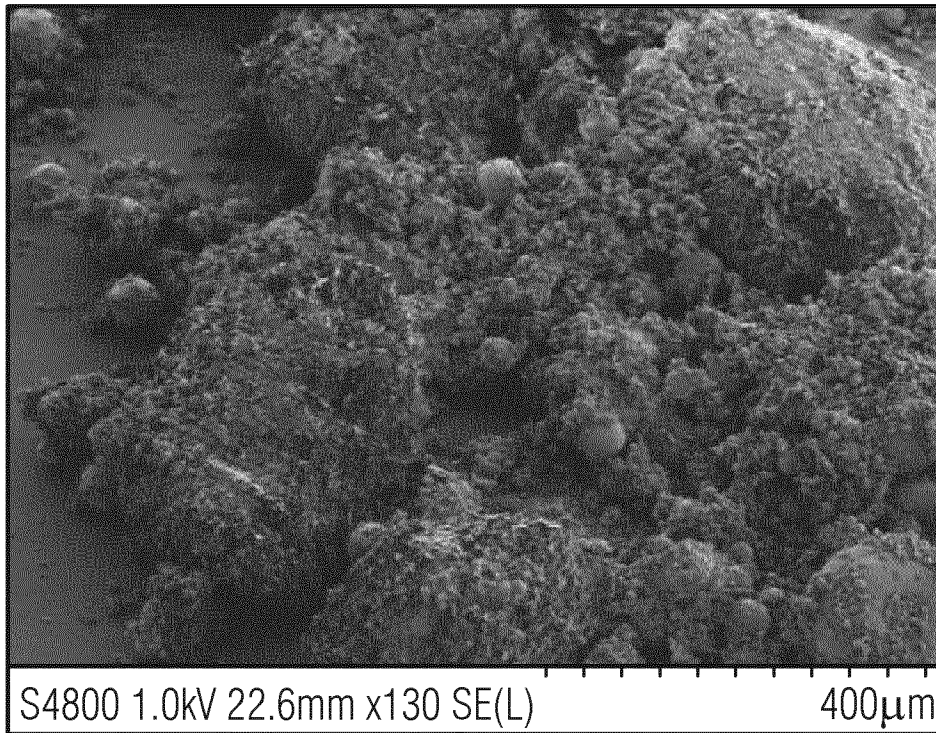


FIG 40

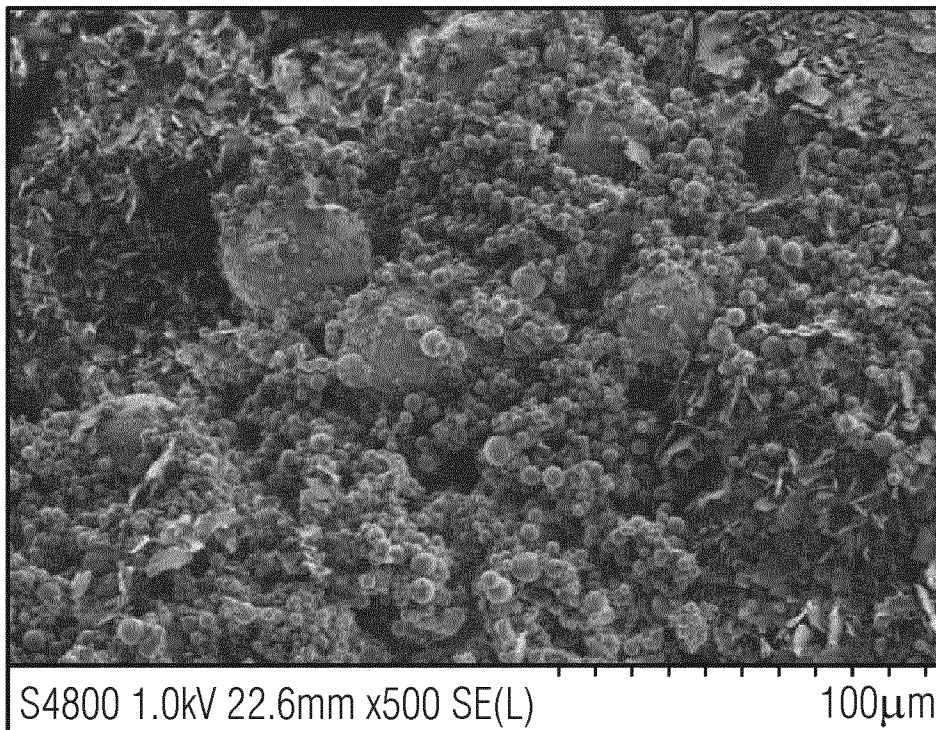


FIG 41

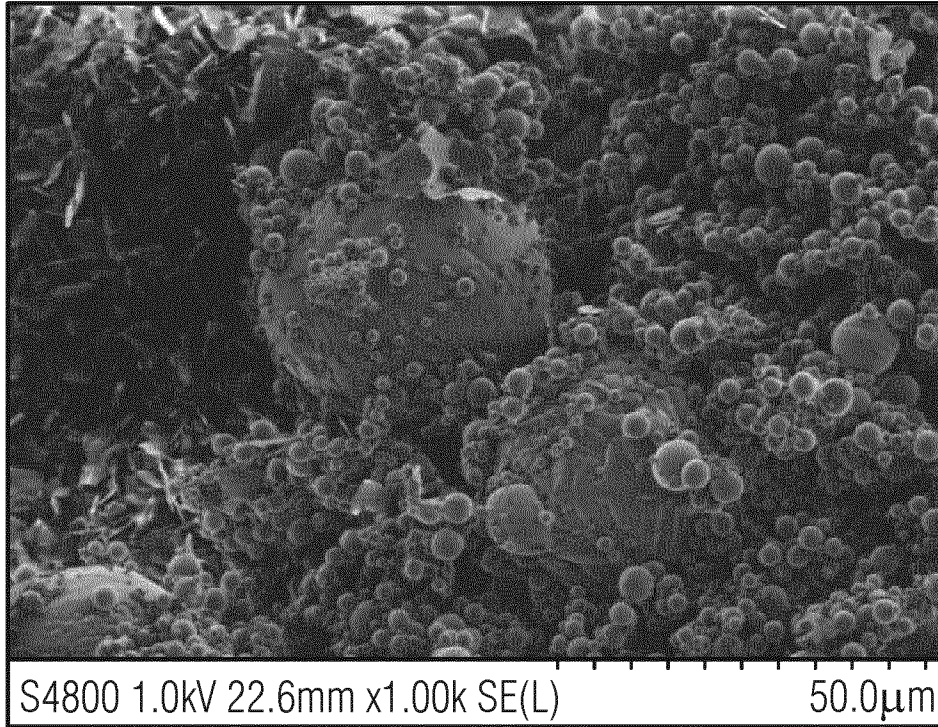


FIG 42

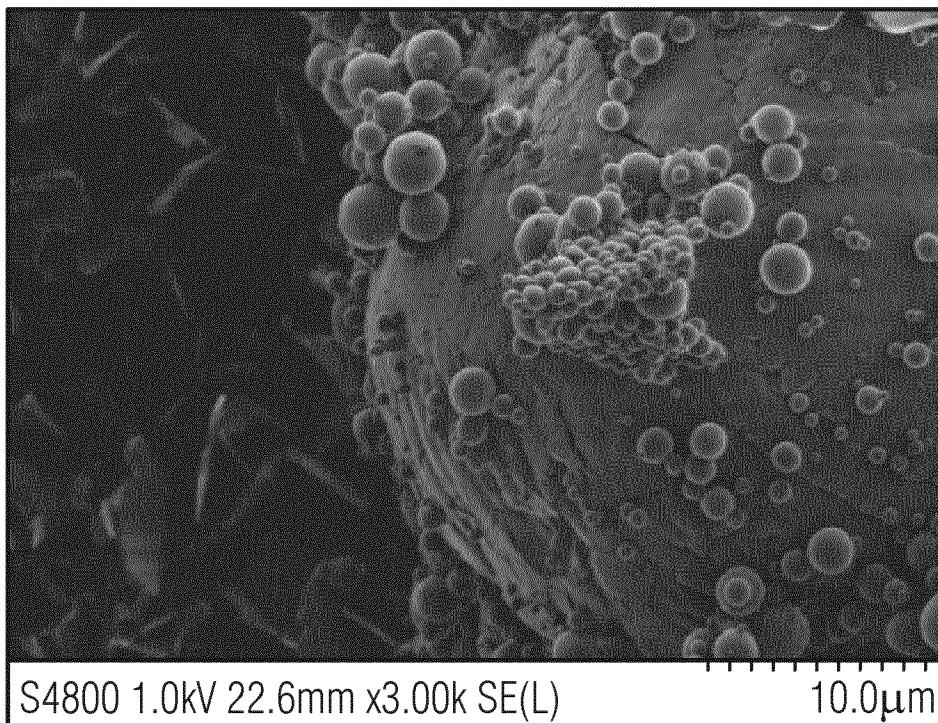


FIG 43

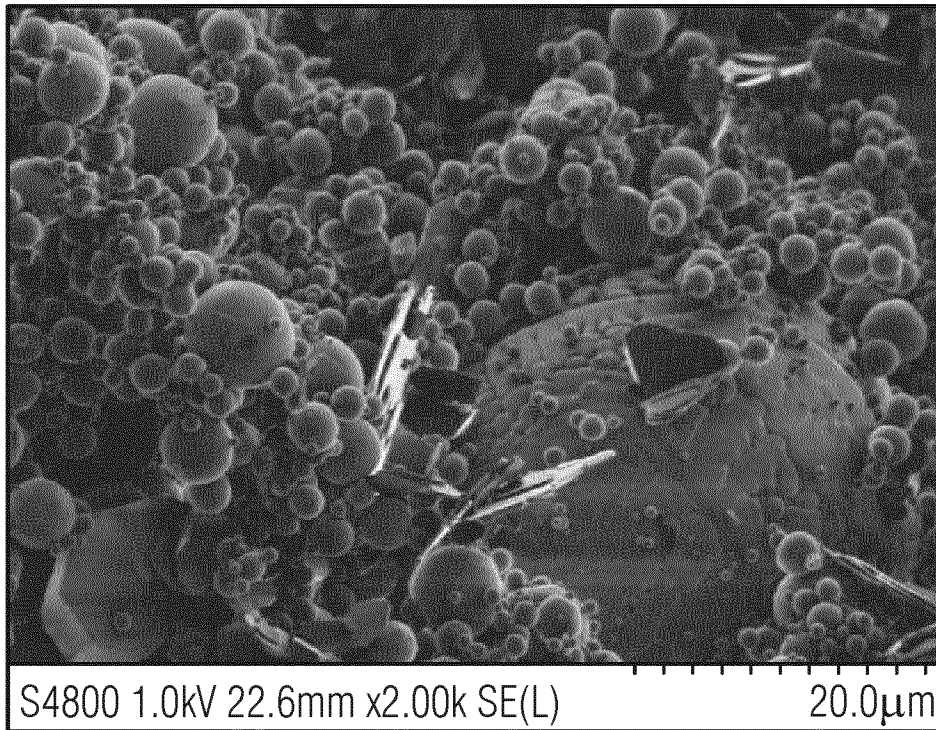


FIG 44

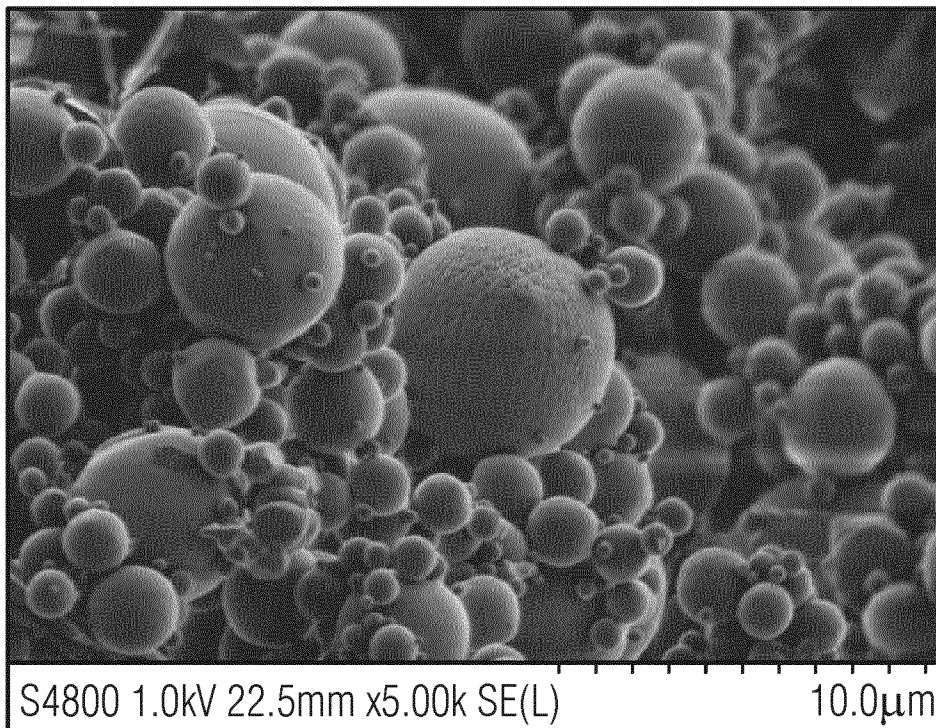


FIG 45

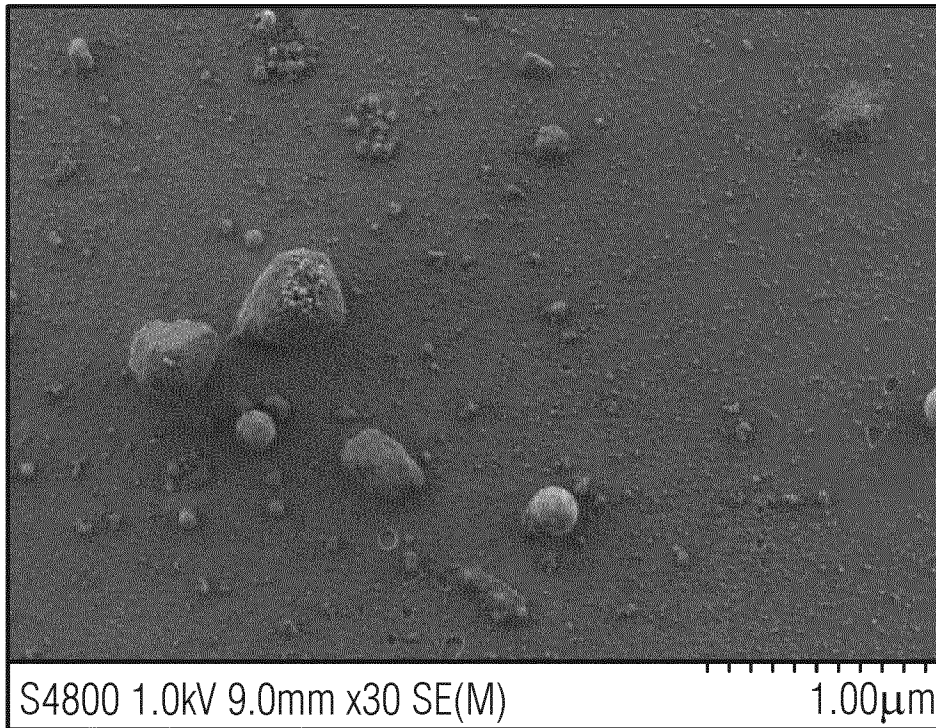


FIG 46

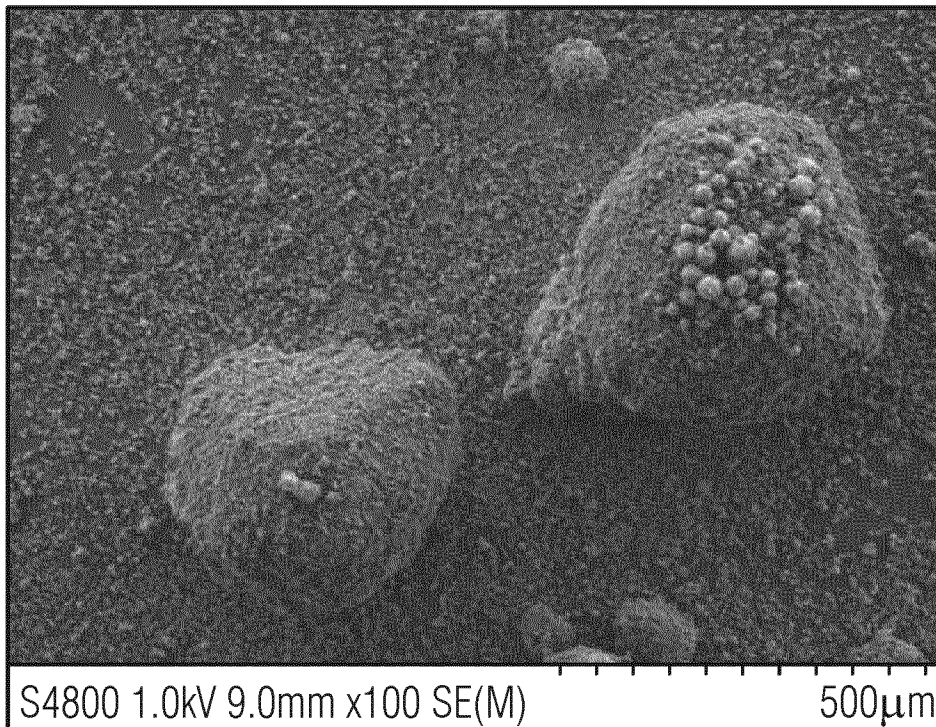


FIG 47

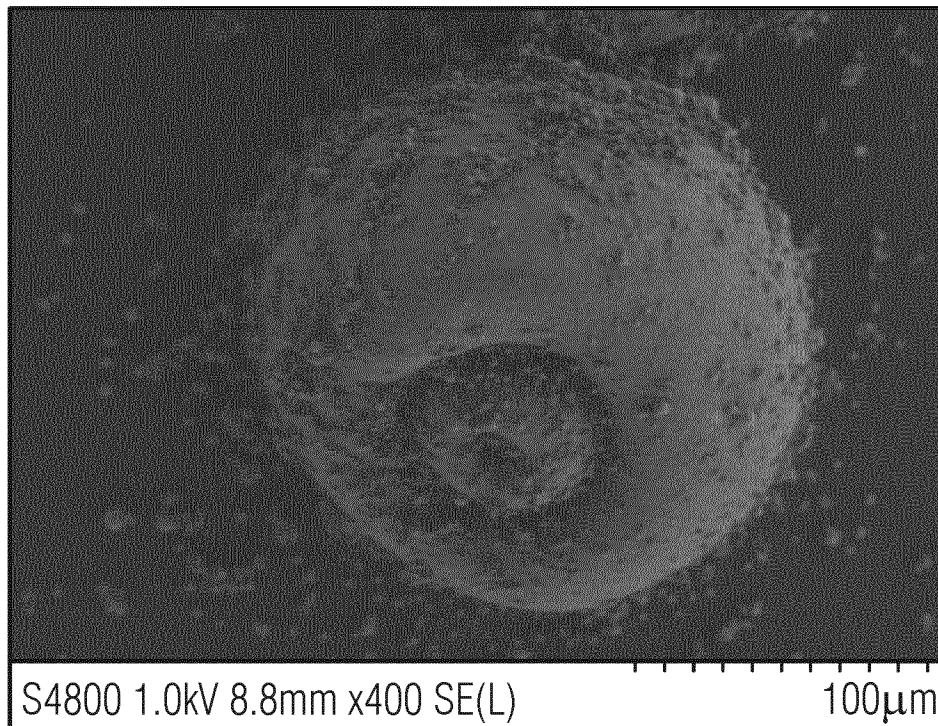


FIG 48

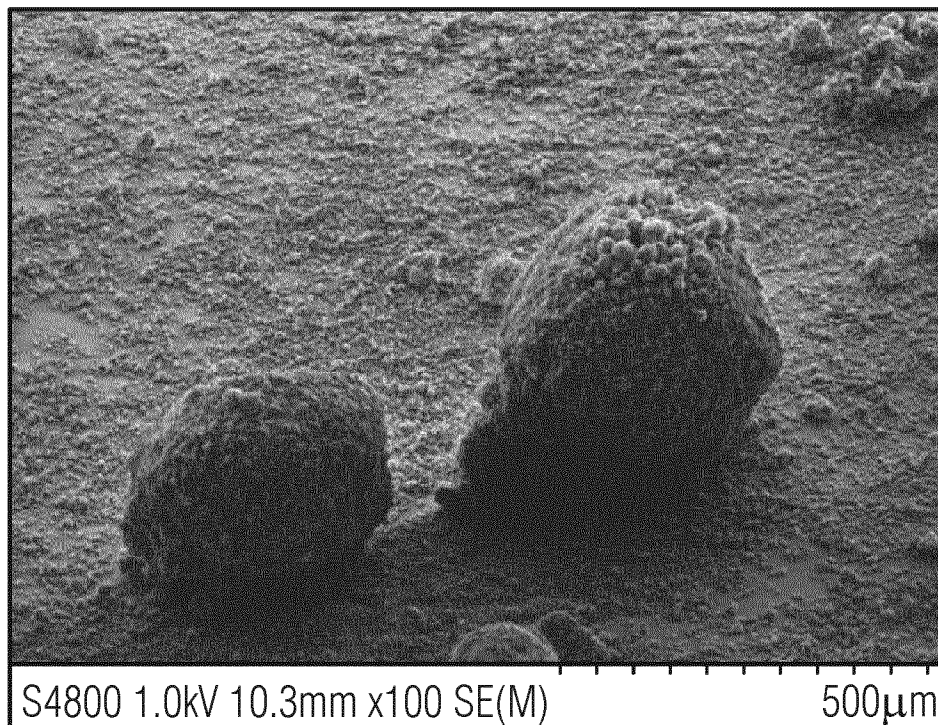


FIG 49

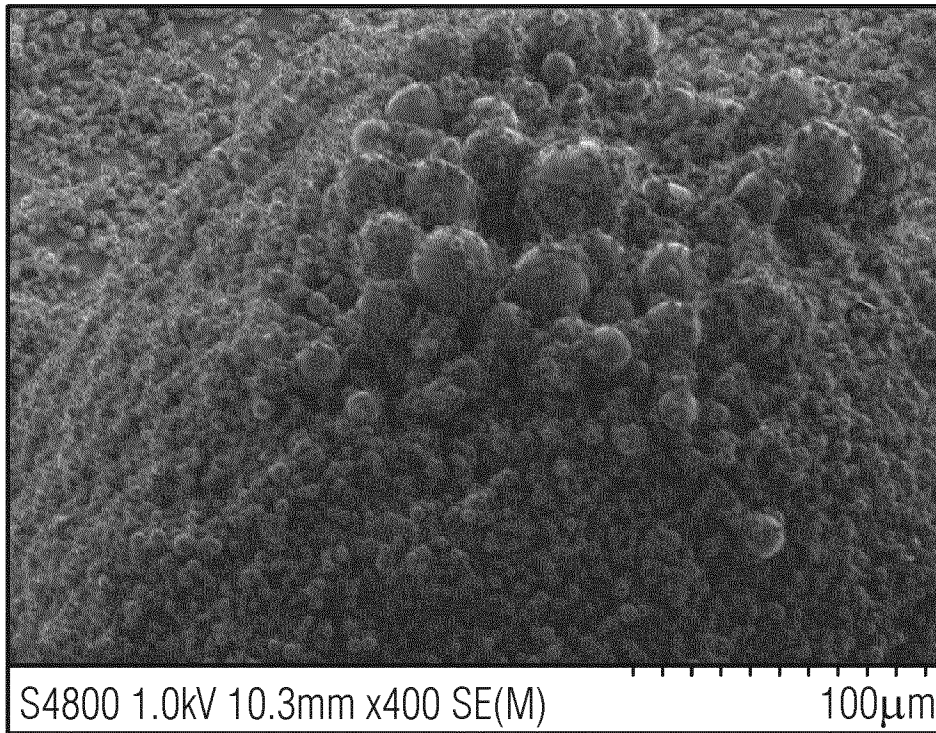


FIG 50

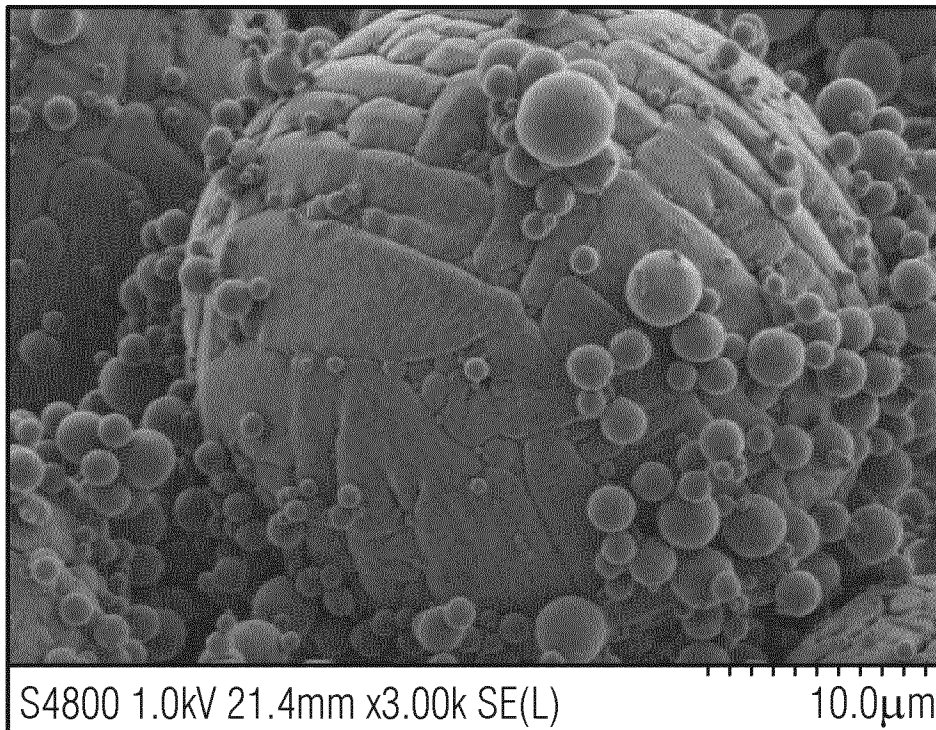


FIG 51

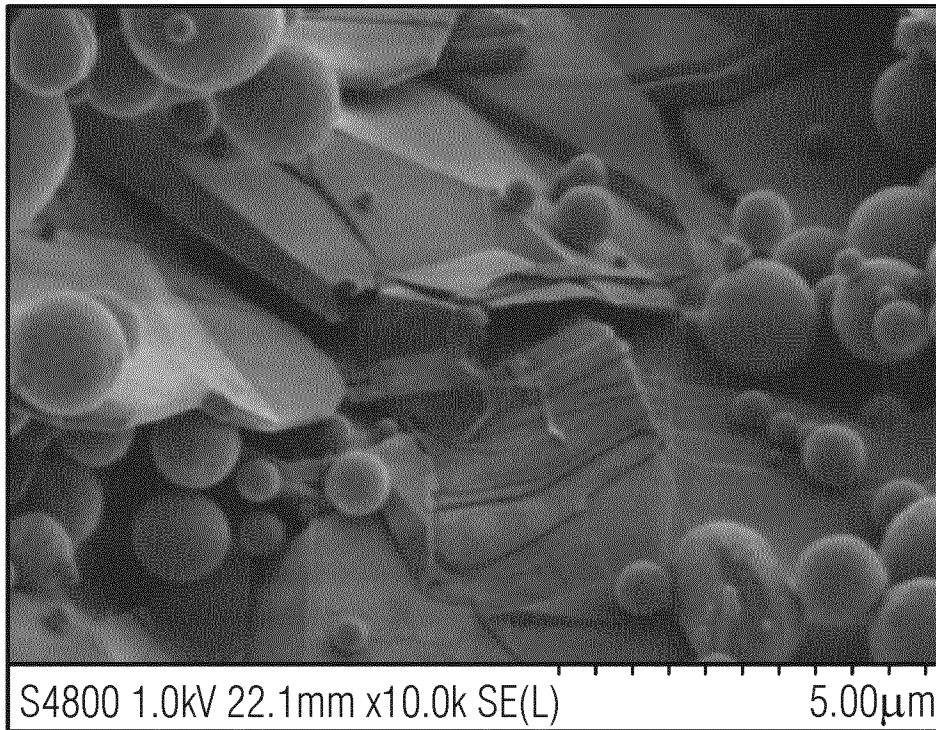


FIG 52

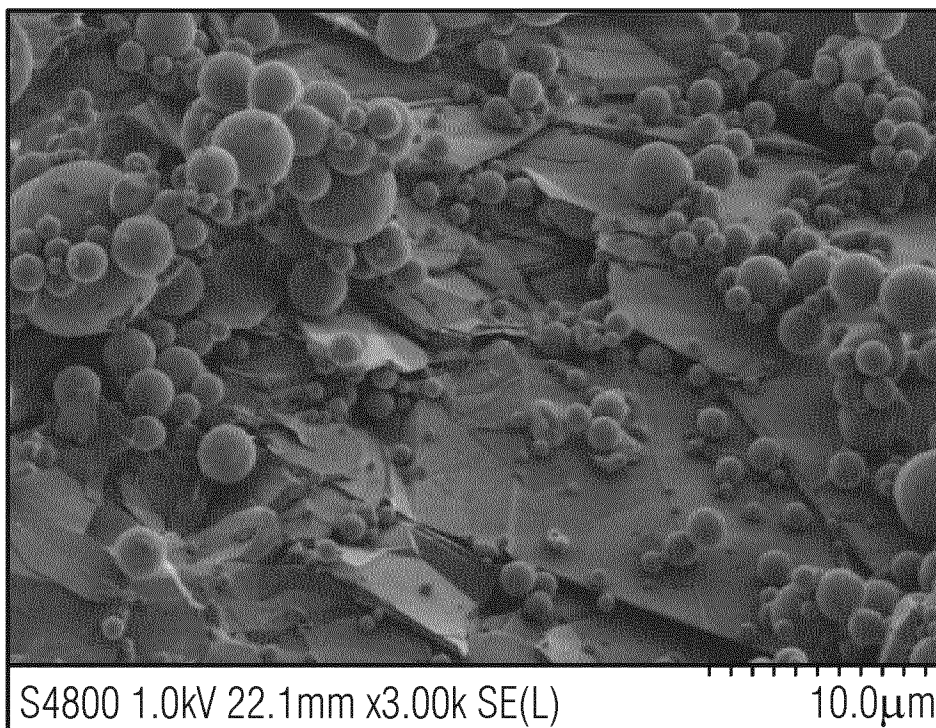


FIG 53

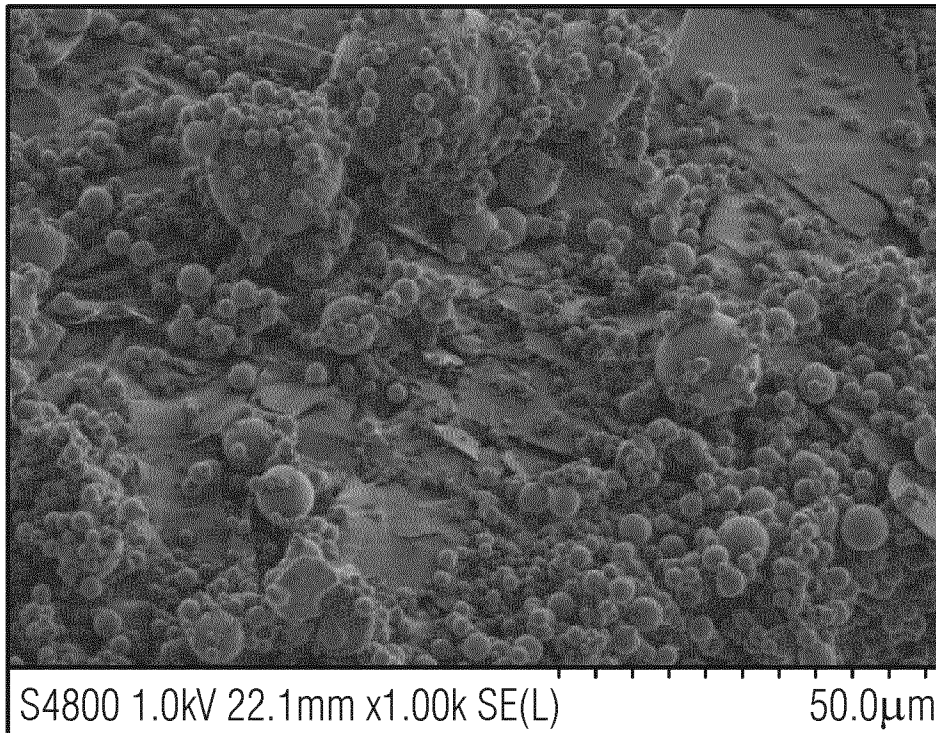


FIG 54

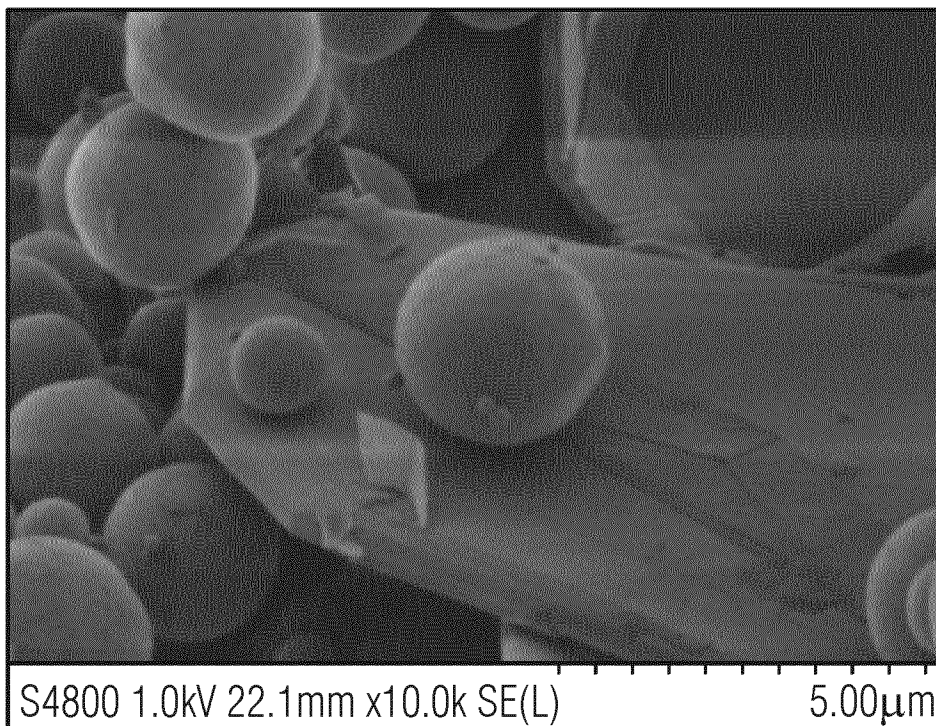


FIG 55

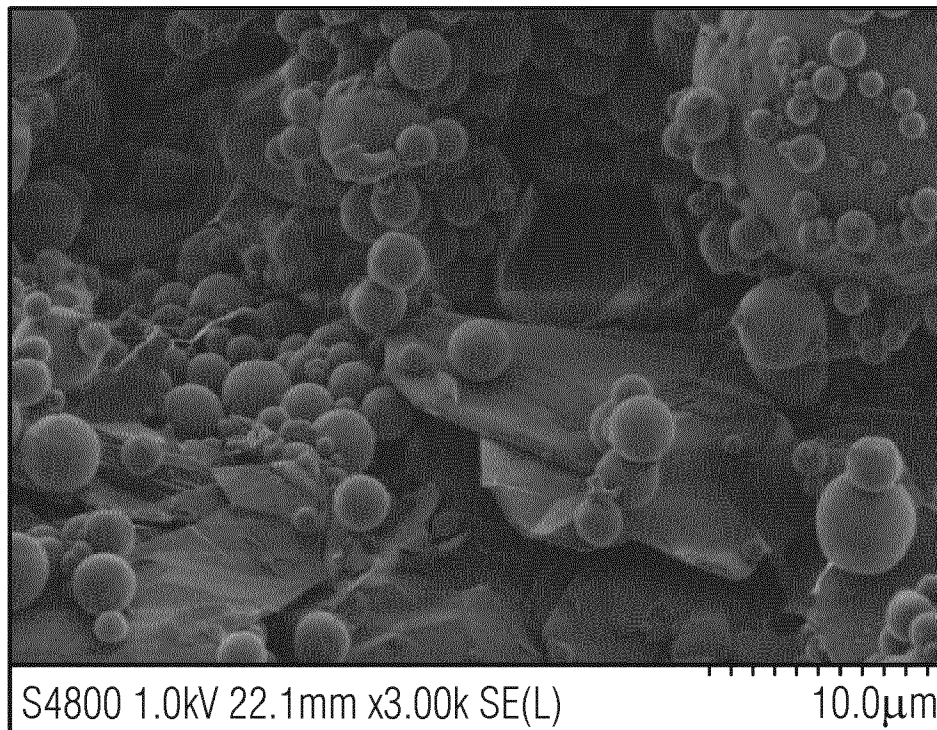
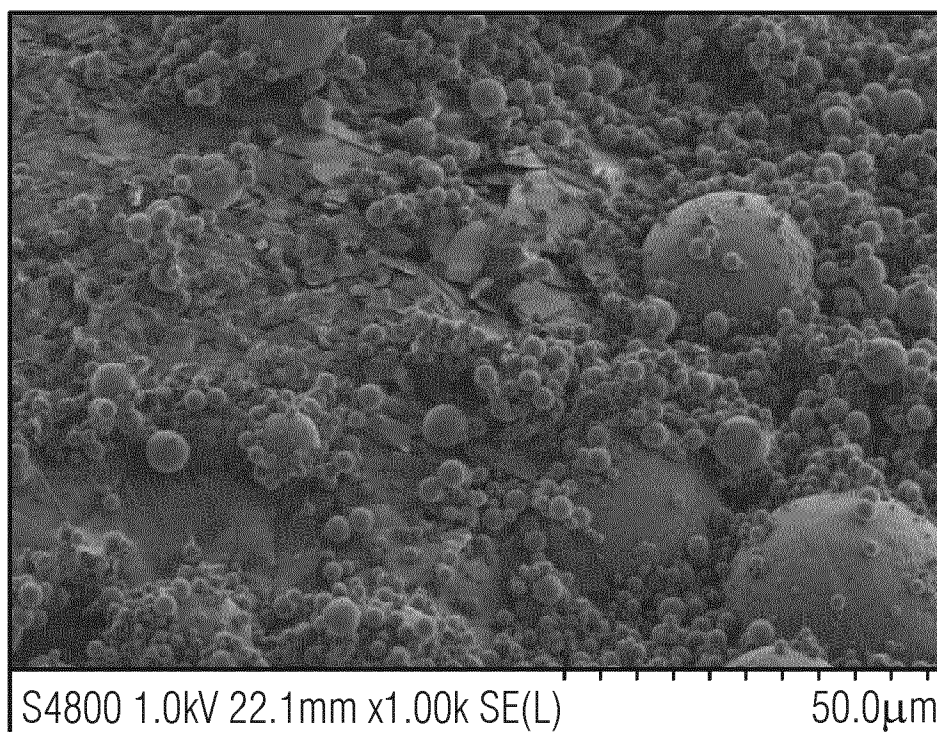


FIG 56



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/057499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01B 3/40</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/22</i> (2006.01)n; <i>C08K 3/38</i> (2006.01)n 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) H01B; C08K 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004244491 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 02 September 2004 (2004-09-02) tables 1-6	1,4-9,14-21 2,3,10-13,22,23
X A	JP 2005290076 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1-7; examples 1-8; tables 1-2	1,4-9,14-21 2,3,10-13,22,23
X A	RU 2194323 C2 (VSEROSSIJSKIJ N AOOT; AUCHNO I SKIJ I PKI EHLEKTROVO) 10 December 2002 (2002-12-10) paragraph [0001] - paragraph [0014]; examples 1-2	1,4-11,13-23 2,12
X	WO 2014147072 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25 September 2014 (2014-09-25) page 1 - page 30; claims 1-10	1-23
X A	EP 2058366 A1 (TOSHIBA KK [JP]) 13 May 2009 (2009-05-13) claims 1-11; examples 1-3; tables 1-2	1,3-9,14-23 2,10-13
A	DE 10345139 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 21 April 2005 (2005-04-21) the whole document	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 June 2020		Date of mailing of the international search report 19 June 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Marsitzky, Dirk Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/057499

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004244491	A	02 September 2004	JP 4112396 B2	02 July 2008
				JP 2004244491 A	02 September 2004
JP	2005290076	A	20 October 2005	JP 4525139 B2	18 August 2010
				JP 2005290076 A	20 October 2005
RU	2194323	C2	10 December 2002	NONE	
WO	2014147072	A1	25 September 2014	DE 102013205117 A1	25 September 2014
				WO 2014147072 A1	25 September 2014
EP	2058366	A1	13 May 2009	EP 2058366 A1	13 May 2009
				JP 2008075069 A	03 April 2008
				KR 20090054452 A	29 May 2009
				WO 2008023692 A1	28 February 2008
DE	10345139	A1	21 April 2005	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01B3/40 ADD. C08K3/22 C08K3/38		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01B C08K		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	JP 2004 244491 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2. September 2004 (2004-09-02) Tabellen 1-6 -----	1,4-9, 14-21 2,3, 10-13, 22,23
X A	JP 2005 290076 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Ansprüche 1-7; Beispiele 1-8; Tabellen 1-2 -----	1,4-9, 14-21 2,3, 10-13, 22,23
X A	RU 2 194 323 C2 (VSEROSSIJSKIJ N AOOT; AUCHNO I SKIJ I PKI EHLEKTROVO) 10. Dezember 2002 (2002-12-10) Absatz [0001] - Absatz [0014]; Beispiele 1-2 -----	1,4-11, 13-23 2,12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
9. Juni 2020		19/06/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marsitzky, Dirk

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/147072 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25. September 2014 (2014-09-25) Seite 1 - Seite 30; Ansprüche 1-10 -----	1-23
X	EP 2 058 366 A1 (TOSHIBA KK [JP]) 13. Mai 2009 (2009-05-13)	1,3-9, 14-23
A	Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3; Tabellen 1-2 -----	2,10-13
A	DE 103 45 139 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 21. April 2005 (2005-04-21) das ganze Dokument -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/057499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004244491 A	02-09-2004	JP 4112396 B2 JP 2004244491 A	02-07-2008 02-09-2004
JP 2005290076 A	20-10-2005	JP 4525139 B2 JP 2005290076 A	18-08-2010 20-10-2005
RU 2194323 C2	10-12-2002	KEINE	
WO 2014147072 A1	25-09-2014	DE 102013205117 A1 WO 2014147072 A1	25-09-2014 25-09-2014
EP 2058366 A1	13-05-2009	EP 2058366 A1 JP 2008075069 A KR 20090054452 A WO 2008023692 A1	13-05-2009 03-04-2008 29-05-2009 28-02-2008
DE 10345139 A1	21-04-2005	KEINE	