

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780020579.6

[51] Int. Cl.

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 29/02 (2006.01)

H01B 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101460305A

[22] 申请日 2007.1.3

[21] 申请号 200780020579.6

[30] 优先权

[32] 2006.4.3 [33] US [31] 11/396,990

[86] 国际申请 PCT/US2007/000126 2007.1.3

[87] 国际公布 WO2007/114876 英 2007.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.3

[71] 申请人 西门子发电公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 J·D·B·史密斯 G·斯蒂芬斯

J·W·伍德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李进 林森

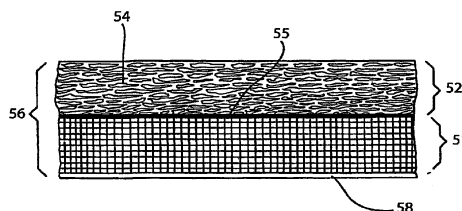
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于制备具有载入的 HTC 材料的复合绝缘带的方法

[57] 摘要

在本发明一个实施方案中,用 HTC 颗粒浸渍复合带(56),利用 HTC 颗粒渗透复合带的织物层(51),并通过织物层(51)将浸渍树脂浸渍到复合带中。至少 5% 渗入织物层的 HTC 颗粒被浸渍树脂带出织物层并进入与织物层结合的云母层(52)。在某些实施方案中,浸渍树脂本身包含 HTC 颗粒。



1. 一种用于用 HTC 颗粒浸渍复合带的方法，所述方法包括：
利用 HTC 颗粒渗透所述复合带的织物层；
通过所述织物层将浸渍树脂浸渍到所述复合带中；
其中至少 1% 渗入所述织物层的所述 HTC 颗粒被所述浸渍树脂带出所述织物层并进入与所述织物层结合的云母层。
2. 权利要求 1 的方法，其中使所述织物层与所述云母层结合后才渗透所述织物层。
3. 权利要求 2 的方法，其中所述织物层在所述云母层结合面的相对面上具有树脂背涂层，从而所述树脂背涂层使所述 HTC 颗粒保持在所述织物层中。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述 HTC 颗粒包含小颗粒和大颗粒的混合物，其中所述小颗粒包含长度为 5-100 nm、长宽比为 1-10 的颗粒，并占所述复合带中 HTC 颗粒总体积的至少 5%，所述大颗粒的长度一般大于 100 nm。
5. 权利要求 1 的方法，其中所述小颗粒主要包括球形和薄片形状。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述浸渍树脂包含 HTC 颗粒。
7. 权利要求 1 的方法，其中在织物层/云母层界面积聚一定量 HTC 颗粒，从而在界面产生 HTC 颗粒致密填充的区域。
8. 权利要求 1 的方法，其中当渗入所述织物层时，所述 HTC 颗粒是干燥的。
9. 权利要求 1 的方法，其中当渗入所述织物层时，所述 HTC 颗粒与树脂和溶剂中的至少一种混合。
10. 权利要求 1 的方法，其中所述 HTC 颗粒包含氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述 HTC 颗粒包含 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 和 SiO_2 中的至少一种, 以及混合的化学计量和非化学计量组合物。

12. 权利要求 1 的方法, 其中所述 HTC 颗粒的长度为 1-1000 nm, 其中高导热率填料的长宽比为 3-100。

13. 一种用 HTC 颗粒浸渍复合带的方法, 所述方法包括:

用 HTC 颗粒干法填充所述复合带的织物层, 其中所述 HTC 颗粒包含小颗粒和大颗粒的混合物;

用树脂层密封所述织物层的暴露表面; 和

用浸渍树脂浸渍所述复合带;

其中所述树脂层可溶于所述浸渍树脂;

其中所述浸渍树脂从所述织物层流入与所述织物层结合的云母层中;

其中至少 5% 所述织物层中的所述 HTC 颗粒被所述浸渍树脂带入所述云母层中, 其中所述小颗粒较所述大颗粒被带入云母层中的距离趋向于更远, 其中约 10% 体积的所述 HTC 颗粒保持在织物层/云母层界面, 从而产生 HTC 颗粒浓度更高的区域。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所述 HTC 颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

15. 权利要求 13 的方法, 其中已对所述 HTC 颗粒进行表面官能化。

16. 权利要求 15 的方法, 其中已对所述小颗粒进行表面官能化以限制与其他小颗粒的相互作用。

17. 权利要求 1 的方法, 其中所述 HTC 颗粒占复合带 0.1-65% 体积。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述 HTC 颗粒占复合带 1-25% 体积。

19. 权利要求 13 的方法, 其中所述织物层为玻璃中的至少一种。

20. 一种浸渍复合带中云母层的方法，所述方法包括：
使云母层与至少一个织物层连接；
用 HTC 颗粒填充所述织物层；
用树脂层密封所述织物层的暴露表面；和
用浸渍树脂浸渍所述复合带；
其中至少 5%所述织物层中的所述 HTC 颗粒被所述浸渍树脂带
入所述云母层中。

用于制备具有载入的 HTC 材料的复合绝缘带的方法

相关申请的引用

[0001]该申请是 Smith 等在 2005 年 4 月 15 日提交的美国专利申请 11/106,846, “具有高导热率材料的绝缘纸”的部分继续, 通过引用将其结合到本文中。

发明领域

[0002]本发明的领域涉及绝缘带, 更具体地涉及将 HTC 材料载入复合带中。

发明背景

[0003]随着任何形式电气设备的使用, 需要电绝缘导体。在不断降低尺寸和使所有电气和电子系统简单化的推动下, 相应地需要找到更好和更致密的绝缘体和绝缘体系。

[0004]良好的电绝缘体本质上也趋向于是良好的热绝缘体, 这是不理想的。热绝缘性, 尤其是对空气冷却的电气设备和部件而言, 会降低所述部件以及整个设备的效率和耐久性。需要制备具有最大电绝缘性和最小热绝缘性的电绝缘体系。

[0005]虽然有许多因素影响电绝缘领域, 但所述领域更受益于传热能力, 且不降低该绝缘体的其他所需物理性质。所需要的是导热率高于传统材料, 但不损害电绝缘性和包括结构完整性在内的其他性能因素的电绝缘材料。

[0006]电绝缘通常以绝缘带形式出现, 绝缘带本身具有多种层。这些类型的绝缘带共有的是在界面与纤维层结合的纸层, 通常用树脂浸渍纤维层和纸层。纸层由电绝缘性高的材料组成, 例如云母。云母带的改进包括如美国专利 6,103,882 教导的催化云母带。如果可提高

独立于绝缘带中用途或与绝缘带中用途结合的纸的导热率,那么电气系统也将得到显著改善。现有技术还存在其他问题,某些问题将通过进一步阅读下文变得明显。

发明概述

[0007]考虑到上述内容,本发明方法和装置通过将高导热率(HTC)材料混合至绝缘纸主基质上和/或混入绝缘纸主基质中而特别有助于绝缘纸的导热性。本发明 HTC 材料可为各种类型,例如纳米填料或表面涂层,纳米填料和表面涂层本身包含各种子基团。可在各个步骤将 HTC 材料加入到所述纸中,例如当所述纸为原料或基底步骤时、当形成所述纸时或当已形成所述纸后。对绝缘纸而言,云母是一种特别的基底,因其具有高电阻率。

[0008]绝缘纸可单独与其他材料结合形成绝缘带。这些其他材料通常包括纤维背衬,例如玻璃,和树脂浸渍物。所述其他材料也可与 HTC 材料混合从而制备复合 HTC 材料绝缘带产品。

[0009]具体实施方案通过用 HTC 颗粒浸渍复合带给出了本发明这些和其他目的、特征和优势,并提供了利用 HTC 颗粒渗透复合带的织物层(fabric layer)以及通过所述织物层将浸渍树脂浸渍到复合带中。至少 1%渗透入织物层的 HTC 颗粒,更具体地至少 5%所述颗粒,被带出织物层并进入云母层,云母层通过单独的粘合树脂,通过浸渍树脂与织物层结合,浸渍树脂浸渍在整个带结构中,将绝缘带缠绕在电器上后就可使用了。在某些实施方案中,浸渍树脂本身包含 HTC 颗粒。

[0010]在具体实施方案中,使织物层与云母层结合后才进行所述织物层的渗透,织物层可在云母层结合面的相对面上具有树脂背涂层,从而所述树脂背涂层使 HTC 颗粒保持在织物层中。

[0011]在其他相关实施方案中,HTC 颗粒包括小颗粒和大颗粒的混合物,其中所述小颗粒包含长度为 5-100 nm、长宽比为 1-10 的颗

粒,并占所述复合带中 HTC 颗粒总体积的至少 5%,所述大颗粒的长度一般大于 100 nm。小颗粒主要包括球形和薄片形状。

[0012]在其他相关实施方案中,约 10%体积 HTC 颗粒聚积在织物层/云母层界面,从而在界面产生 HTC 颗粒致密填充的区域。当其渗透入织物层时,HTC 颗粒是干燥的,或者当其渗透入织物层时,HTC 颗粒与树脂混合。所述 HTC 颗粒包括氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种,更具体地,包括 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 或 SiO_2 ,以及混合的化学计量和非化学计量组合物(with mixed stoichiometric and non-stoichiometric combinations),其长度为 1-1000 nm,高导热率填料的长宽比为 3-100。

[0013]在本发明用于用 HTC 颗粒浸渍复合带的另一个实施方案中,提供了用 HTC 颗粒干法填充复合带织物层,所述 HTC 颗粒包含小颗粒和大颗粒的混合物。然后用树脂层密封织物层的暴露表面,并用浸渍树脂(impregnating resin)浸渍复合带。树脂层可溶于浸渍树脂,浸渍树脂从织物层流入与织物层结合的云母层中。织物层中至少 5%的 HTC 颗粒被浸渍树脂带入云母层中,其中小颗粒较大颗粒趋向于被携带得更远,一些 HTC 颗粒保持在织物层/云母层界面,从而产生 HTC 颗粒浓度更高的区域。HTC 颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

[0014]在某些实施方案中,已对 HTC 颗粒进行表面官能化,例如已对小颗粒进行表面官能化以限制与其他小颗粒的相互作用。HTC 颗粒占复合带为 0.1-65%体积,更具体地,为 1-25%体积。复合带中 HTC 颗粒的量应足以形成渗滤结构并使其通过复合带;织物中的 HTC 颗粒的量较孔有限的云母中更大。这些渗滤结构可以是邻接的,但也可通过复合带具有不同形式。织物中的浓度与填充树脂的浓度相当,并与长宽比有关。在云母中,这将更小,因为孔结构控制了用于产生渗滤的存在量。对不同多孔纸而言,云母纸中的孔内体积为总体积的约 5-15%;因此云母层本身的体积浓度范围可为 0.01%-10%(通

过按上述 0.1-65%计算)。HTC 颗粒的云母组分尺寸小到足以进入所述孔结构,其应小于 500 nm,更理想的大小小于 100 nm。

[0015]在本发明用于用 HTC 颗粒浸渍复合带的另一个实施方案中,提供了将云母层与至少一层织物层连接在一起,并用 HTC 颗粒填充织物层。然后用树脂层密封织物层的暴露表面,并用浸渍树脂浸渍复合带。织物层中至少 5%的 HTC 颗粒被浸渍树脂带入云母层中。

[0016]本发明还存在其他实施方案,这些实施方案将通过进一步阅读发明详述而变得明显。

附图简述

[0017]通过实施例并参考以下附图更具体地解释本发明:

[0018]图 1 示出了用于本发明的复合带的横截面。

发明详述

[0019]本发明提供了将高导热率(HTC)材料结合到用于纸绝缘的基底中和结合到用于纸绝缘的基底上,例如用于电绝缘带中的基底。绝缘带通常包括主基质,例如云母,所述基质在纸中成形,然后通常用树脂或促进剂或二者浸渍。浸渍之前或之后,将用于绝缘带的纸添加至高拉伸强度背衬,例如玻璃或聚合物膜。绝缘带的主基质是非常好的电绝缘体,但也绝热良好,而绝热是不理想的副作用。

[0020]因此需要提高基底的导热率。本文所使用的基底指形成绝缘纸的主材料,而基质指由所述基底制备的更完整的纸件。当讨论本发明时,这两个术语可一定程度互换使用。应实现导热率的提高而不会显著损害电性能,例如耗散因数,或基底的物理性质,例如拉伸强度和粘结性。在某些实施方案中物理性质甚至可能提高,例如具有表面涂层的实施方案。此外,在某些实施方案中主基质的电阻率也可通过加入 HTC 材料得到增强。

[0021]可在制备绝缘纸的多个步骤中的一个或多个步骤将 HTC 材料加入到基底或基质中。绝缘纸的制备中存在不同步骤。为了本发明目的，这些步骤可分为三步。原料步骤、浆料步骤和纸产品步骤。例如，云母纸首先为云母，使其转变为薄片，然后使其转变为云母小薄片，然后与液体结合形成浆料，然后使所述浆料通过机器以制备云母纸。

[0022]除通常用于电绝缘的标准云母(白云母、金云母)外，还有黑云母以及几种其他云母样铝硅酸盐材料，例如高岭石、埃洛石、蒙脱石和绿泥石。蒙脱石在其结构中具有晶格，所述晶格可轻易地被例如金属阳离子、有机化合物、单体和聚合物等 HTC 材料浸渍，得高电介质强度复合物。

[0023]可在任意或所有制备步骤加入 HTC 材料。当然，这些步骤中的每一步均包括多个可加入 HTC 材料的分步骤。在各个步骤应用 HTC 材料的过程必定会引起主基质在这些各个步骤的物理性质的不同。例如，向松散的云母薄片或云母小薄片加入 HTC 材料与向浆料或纸产品中的云母加入所述材料不同。HTC 材料也可存在于加工好的绝缘带的其他组件中，例如背衬织物或中间层粘合树脂。

[0024]制备绝缘纸的过程包括单独的或组合的热、化学和机械处理以制备浆料，然后使所述浆料转变为制备所述绝缘纸的片材。可将 HTC 材料以干燥形式或包含在液体或其他介质中加入到原料步骤中。将 HTC 材料加入例如干云母小薄片等基底中，并在一个例子中在所述基底中混合形成均匀分布。可使用例如加热等方法去除将 HTC 材料传送至基底的液体介质。

[0025]通过将 HTC 材料以液体载体中的聚结或非聚结形式加入悬浮液中而在浆料步骤将 HTC 材料结合到基质中。在该步骤一般不优选 HTC 材料聚集，但在某些情况可使用聚集的 HTC 材料，这取决于聚集结构的性质。可使用表面活性剂、化学表面处理或 pH 控制以

确保所述颗粒不聚集或其以特定方式聚集。如果 HTC 在某种程度上自身排列或可通过外力排列，则混合时可以不再需要完全分散。

[0026]在浆料步骤中，可以粉末或液相悬浮液加入填料。所述液体可为本领域所使用的各种类型，而水具有代表性。水本身可去离子、脱矿质或具有添加剂以控制其 pH 值。

[0027]为了将 HTC 材料加入到纸产品中，可将填料结合到合适的溶剂中形成悬浮液。实例为典型的有机溶剂，例如己烷、甲苯和甲乙酮等。类似地，需要 HTC 材料均匀地分布在液体中形成非聚集的悬浮液。可对颗粒粒径分布进行选择以实现主基质中空粒径分布(void size distribution)相关的目的。可利用 HTC 材料的粒径和形状分布影响导热率和其他物理性质，并可利用该组分的不同紧密填充行为或其不同聚集或自组装行为实现这一目的。

[0028]在浆料或纸产品步骤，溶剂还可包含一种或多种促进剂，例如环烷酸锌和其他金属盐或金属有机化合物，其可用于促进后来浸渍的树脂的反应。可将 HTC 材料和共同溶剂中的促进剂一起加入或与促进剂一起加入。

[0029]本发明将 HTC 材料引入主基质或基底中，例如云母和聚酯。其他基底组分包括玻璃薄片、为聚酰亚胺的 Kapton™或为聚酯的 Mylar™，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。可将 HTC 材料应用于任意和所有外表面和内表面。虽然薄片为常见的第一步基底，某些种类的基底材料可使用不同物理形态，或者甚至是可形成可为多层或连续的复合纸的物理形态的组合。

[0030]术语 HTC 材料指提高主基质导热率的颗粒。在一个实施方案中，其为大小为约 1-1000 nm 的纳米填料。其可为球形、薄片或者具有高长宽比，例如须状、棒状或纳米管，及其相关的装配形式，例如聚集体、纤维状树晶、绳、束、网及其他形式。此外，HTC 材料也指涂层，例如金刚石样涂层(DLC)和各种金属氧化物、氮化物、碳化物以及可用于主基质的混合的化学计量和非化学计量组合物

(mixed stoichiometric and non-stoichiometric combinations)。如上所讨论,可组合 HTC 材料,例如纳米级、中间级或微米级球形物和棒状物的组合,或者纳米级、中间级或微米级颗粒上的 DLC 或金属氧化物涂层。重要的是注意可存在与金刚石样涂层不同的各种形式的金刚石纳米填料。因为最终用树脂浸渍许多纸绝缘体,因此这些实施方案的一个目的在于浸渍后 HTC 材料提高基质的导热率。浸渍后,所述颗粒可通过在主基质颗粒表面形成热传导网或与浸渍树脂一起或二者的某些组合引起导热率提高。浸渍树脂本身也可具有 HTC 材料,所述 HTC 材料可与加入到绝缘纸中的 HTC 材料结合或独立于加入到绝缘纸中的 HTC 材料发挥作用。

[0031] HTC 材料因此还包括得到更高导热率的纳米级、中间级和微米级无机 HTC 材料,例如硅石、氧化铝、氧化镁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氧化锌、金刚石及其他。这些材料可具有多种结晶学和形态学形式,可直接或通过用作载液的溶剂和主基质一起进行加工处理。当在例如纸产品等步骤将 HTC 材料加入到基质中时,溶剂可能是优选的传输体系。

[0032]在一个实施方案中,HTC 材料为树状物,在另一个实施方案中,其为具有确定大小或形状的纳米级或微米级无机填料,包括长宽比(平均水平尺寸与平均纵向尺寸的比值)为 3-100 或更大,更具体为 10-50 的高长宽比颗粒。

[0033]在一个实施方案中,具有所需形状和粒径分布的纳米级、中间级和微米级无机填料的表面涂层和所选表面性质与增容剂性质彼此互补。这使得主基质的渗滤效果更好,并能独立控制独立互联性质,同时保持所需整体性质(bulk property)。

[0034]就形状而言,本发明利用接近天然的棒和薄片的形状以增强主基质的渗滤,棒为最优选的实施方案,除自然形成的外还包括经合成加工处理的材料。将棒定义为平均长宽比为约 5 或更大的颗粒,具体实施方案为 10 或更大,更具体的实施方案为不大于 100。在一

个实施方案中，所述棒的轴向长度为约 10 nm-100 微米。当通过溶剂将其加入到加工好的主基质中时，较小的棒将更好地滤过主基质。

[0035]许多微米级颗粒形成在特定条件下均匀分布能力降低的球形、椭圆形和盘状形状，因此可能导致聚集的丝状结构，所述结构降低了渗滤的浓度。通过提高渗滤，可提高基底的热性质，或者，可降低需要加入基底中的 HTC 材料的量。同时，提高的渗滤导致 HTC 材料更均一分布在基底中，而非聚结(需避免聚结)，进而产生更均匀的产品，所述产品不大可能具有不理想的界面、不完全的颗粒润湿和微空隙形成。同样地，由高长宽比颗粒形成的聚集的丝状或树枝状结构而非球形(致密)聚集体或聚结体使导热率提高。

[0036]在一个实施方案中，树状物包括不连续的有机树状物复合物，其中有机无机界面与树状物芯皮结构是非离散的。树状物为一类建立在中心芯上的三维纳米级芯皮结构。所述芯可为有机或无机材料中的一种。通过在中心芯上构建，通过依次加入同心皮形成树状物(dendrimer)。所述皮包括支化的分子团，各支化的皮称作一代(generation)。一般而言，所使用的代的数量为 1-10，外皮中分子团的数量随着代按指数规律增加。可准确合成分子团的组成，外层分子团可为活性官能团。树状物能与主基质连接和彼此连接。因此，可将其作为 HTC 材料加入主体中。

[0037]一般而言，树状物越大，其用作声子转移要素(phonon transport element)的能力越大。然而，其渗透材料的能力及其渗滤潜能可能不利地受到其大小的影响，因此寻求最佳大小以实现结构和所需性质的平衡。与其他 HTC 材料类似，可向树状物加入溶剂以有助于其浸渍基底，例如云母或玻璃带。在许多实施方案中，使用包括具有各种不同分子团的各种代的树状物。

[0038]市售的有机树状物聚合物包括聚酰胺-胺树状物(PAMAM)、聚丙烯-亚胺树状物(PPI)和为具有 PAMAM 内部结构和有

机硅外部的树状物的 PAMAM-OS。前两种购自 Aldrich ChemicalTM，最后一种来自 Dow-CorningTM。

[0039]可一起或与基底反应的无机-有机树状物存在类似的要求。在这种情况下，树状物的表面可包含类似于上文所述的活性基团，所述基团允许发生树状物-树状物、树状物-有机、树状物-混合以及树状物-HTC 基质反应。在这种情况下，树状物具有无机芯和有机皮，或者反过来包含有机或无机活性基团或感兴趣的配体。因此也可能包括具有无机皮的有机芯，无机皮还包含可参与类似于普通溶胶凝胶化学涉及的无机反应的活性基团，例如羟基、硅醇、乙烯基-硅烷、环氧-硅烷和其他基团。

[0040]可针对其彼此或与基底反应的能力对分子团进行选择。然而，在其他实施方案中，针对其自身有助于提高导热率的能力对树状物的芯结构进行选择，例如下文讨论的金属氧化物。

[0041]在另一个实施方案中，本发明提供了基于有机-无机复合物的新电绝缘材料。对导热率进行优化，而不会不利地影响其他绝缘性质，例如介电性能(介电常数和介电损耗)、电导率、耐电强度和耐压性、热稳定性、拉伸模量、挠曲模量、冲击强度和耐热性，以及其他因素例如粘弹性特性、热膨胀系数和总体绝缘。构建有机和无机相并对其进行选择以实现性质和性能的适当平衡。

[0042]可基于其自身聚集成为所需形状例如棒和薄片的能力对微米级和纳米级 HTC 颗粒进行选择。可针对其自然自组装的能力对颗粒进行选择，虽然这一过程也可通过外力增强，例如电场、磁场、声波、超声波、pH 控制、使用表面活性剂以及改变颗粒的颗粒表面电荷状态(包括电荷分布)的其他方法。在一个具体实施方案中，使例证表面涂层的，例如氮化硼、氮化铝和金刚石的颗粒自组装为所需形状。因此，所需棒形可在开始时由高导热性材料制备或者在结合至主基质的过程中组装。

[0043]在许多实施方案中，HTC材料的大小和形状在相同用途中发生改变。相同产品中使用不同大小和形状。各种长短可变的不同长宽比的 HTC 材料将增强主基质的导热率，以及可能提供增强的物理性质和性能。然而，一个应该注意的方面是颗粒长度不应太长以致导致基底/绝缘体层间桥连，除非设计如此。同时，多种形状和长度通过以下途径增强 HTC 材料的渗滤稳定性：提供更均匀的体积填充和填充密度，进而产生更均匀的基质。在一个实施方案中，当混合不同大小和形状时，长颗粒更接近棒形，而小颗粒更接近球状、薄片或盘状和甚至立方体。例如包含 HTC 材料的基质可包含低至约 0.1% 体积-高达 65% 体积的 HTC 材料，更具体为约 1-25% 体积。

[0044]在一个相关实施方案中，HTC 材料可具有确定的大小和形状分布。在这两种情况下，对填料颗粒的浓度和相对浓度进行选择从而获得松散连接(或所谓的渗滤)结构，其在有和没有体积填充的情况给予高导热率进而获得导热率提高的结构稳定的不连续两相复合物。在另一个相关实施方案中，HTC 材料的取向提高导热率。在另一个实施方案中，HTC 材料的表面涂层提高声子转移(phonon transport)。这些实施方案可独立于其他实施方案或者整体相关。例如，树状物与其他种类高度结构化的材料例如热固化和热塑性材料结合。其均匀分布在主基质中，从而使 HTC 材料降低声子散射(phonon scattering)，并提供供声子在 HTC 材料间产生良好导热性界面的微米级桥路。排列高度结构化的材料从而使导热率沿一个方向提高，进而制备局部或整体各向异性的电绝缘材料。在另一个实施方案中，通过用金属氧化物、碳化物或氮化物以及具有高导热率的混合体系对导热率较小的填料进行表面涂布，获得 HTC，所述金属氧化物、碳化物或氮化物以及具有高导热率的混合体系与具有确定整体性质的填料物理或化学连接，此类连接通过例如化学气相沉积和物理气相沉积等方法以及通过等离子处理实现。

[0045]添加表面官能团可包括能与主基质化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可自然存在于无机填料表面，或者可利用湿化学法、包括等离子聚合的非平衡等离子沉积、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用这些官能团。

[0046]可产生有机表面涂层和无机表面涂层，例如金属氧化物、氮化物、碳化物和混合体系，当与所选颗粒粒径和形状分布结合时，其提供确定的渗滤结构，并控制绝缘体系的整体导热率和导电率，同时可对颗粒介电常数进行选择从而控制所述体系的介电常数。

[0047]活性表面官能团可由无机涂层固有的表面基团形成或者可通过应用其他有机涂层获得，二者均可包括能与主基质化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基、乙烯基和其他基团。这些单层或多层表面涂层以及表面官能团可利用湿化学法、包括等离子聚合的非平衡等离子法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法应用。

[0048]金刚石样碳涂层(DLC)具有高硬度、低摩擦和化学惰性，并可结合用于电绝缘的高电阻率($\sim 10^{13}$ Ohm cm)和高导热率(1000W/mK)。有几种制备 DLC 的方法，例如等离子辅助的化学气相沉积(PACVD)、物理气相沉积(PVD)和离子束沉积(IBD)。一般而言，DLC 的厚度小于 1 微米，并为无定形碳和产生混合的 sp^2 和 sp^3 键的烃。可通过改变方法参数例如气体的比例和 DC 电压改变键比率，进而导致性质变化。可利用例如 Raman 光谱法直接测量键比率。

[0049]可非常迅速地涂布相对较大的区域。例如可利用 PICVD 低压非平衡法将 20-100 nm 涂层涂布至玻璃布表面，约 1 平方英尺面积每分钟。为控制或优化涂层参数以降低例如涂层应力，可将 DLC 应用至空基底或具有其他涂层的基底上。DLC 可为连续的或者在覆盖范围内有间隙。间隙在例如允许更好地结合浸渍的树脂方面可能有利。

[0050]在热传导中，通过确保结构元件的长度规格小于造成热转移的声子分布或与其相当而增强声子转移和降低声子散射。大 HTC 微粒材料实际上本身可提高声子转移，然而，小 HTC 材料可改变主基质的性质，从而改变声子散射。可通过使用纳米颗粒进一步促进该作用，已知纳米颗粒的基质具有高导热率、确保颗粒大小足以维持该效应以及满足降低声子散射的长度规格要求。还需要考虑选择更加高度有序的结构，包括具有短和长周期性的已反应的树状物晶格和可由基质形成的分级(ladder)或有序的网状结构。

[0051]将 DLC 应用于纳米级、中间级、微米级和较大尺寸的颗粒使得可设计高导热率颗粒的大小和形状，因此可从自然发生或产生的渗滤效应中受益。在一个实施例中，应用 DLC 以半连续涂布玻璃纤维或大量纤维的表面。对涂布前的纤维表面进行选择以增强来自所述涂层的所需性质。然后通过机械或其他方式使所述纤维断裂成所需尺寸分布的短 DLC 涂布的棒。在另一个实施例中，将 DLC 涂层应用于具有高表面厚度比率的薄片状颗粒，例如云母小薄片和 BN 颗粒。

[0052]在多晶和单晶纳米微粒形式中，所述颗粒可能与载体颗粒例如硅石的表面联系。硅石本身不是高导热率材料，但增加表面涂层后其导热率可变得高。然而，如上文所讨论，硅石和其他此类材料具有例如能轻易形成棒状颗粒等有益性质。因此，各种 HTC 性质可结合在一种产品中。这些涂层也可应用于后来的树脂浸渍和应用用于绝缘带的玻璃组分。

[0053]此外，可将液体流场和电磁场应用于 HTC 材料以分布所述 HTC 材料。通过使用交变电场或静电场，棒和小薄片形状可以微米级排列。这产生了在不同方向具有不同热性质的材料。可通过本领域已知的各种方法产生电场，例如经绝缘的导电体连接电极或通过材料或绝缘体系中心使用导体。

[0054]在另一个实施方案中，本发明提供了基于有机无机复合物的新电绝缘体系。使各种无机和有机组分间的界面变得化学和物理紧

密以确保不同相间的高度物理连续性,并提供具有高机械强度且在电绝缘体系在高压和低压应用中工作时不易出故障的界面。此类材料应用于高压和低压电绝缘场合,其中界面完整性的提高将在提高额定功率、绝缘体系更高的电压应力和降低绝缘厚度方面显现出优势,并实现高的热转移。

[0055]一个具体实施方案使用各种表面处理与纳米级、中间级和微米级无机填料,以引入能增加无机表面与基质的相容性的各种表面官能团或者允许与主基质发生化学反应。这些表面官能团可包括能与主有机基质化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可利用湿化学法、非平衡等离子法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发法施用。

[0056]在一个实施方案中,本发明提供了包含主基质,例如云母,和浸渍到所述主基质中的 HTC 材料的 HTC 纸。HTC 材料包括纳米填料、直接在主基质上的金刚石样涂层以及在纳米填料上的金刚石样涂层中的至少一种。

[0057]在一个具体实施方案中,HTC 材料占 HTC 纸为 0.1-65% 体积,在另一个具体实施方案中,HTC 材料占 HTC 纸为 1-25% 体积。HTC 纸的电阻率为约 10^{12} - 10^{16} Ohm cm,用树脂浸渍后所述纸的导热率大于 0.5 W/mK。

[0058]在其他具体实施方案中,纳米填料的长宽比大于 5,同时还可包含树状物。其可结合到 HTC 电绝缘带中,同时所述绝缘带的其他组分也可包含 HTC 材料。

[0059]在另一个实施方案中,本发明提供了一种电绝缘带,所述电绝缘带包括具有浸渍的 HTC 材料的云母纸层、玻璃纤维背衬层以及云母纸层和玻璃纤维背衬层间的界面。通过云母纸层和玻璃纤维背衬层浸渍树脂。HTC 材料包括纳米填料、直接在主基质上的金刚石样涂层以及在纳米填料上的金刚石样涂层中的至少一种,并占云母纸为 1-25% 体积。

[0060]在另一个实施方案中，本发明提供了制备 HTC 纸的方法，所述方法包括获取基底和将 HTC 材料加到基底上，其中所述 HTC 材料包括通过以下方法中的至少一种加入到基底中的纳米填料：将包含纳米填料的溶剂引入到基底上然后蒸发溶剂，以及向基底加入纳米填料干粉末，其中所述干粉末包含聚合物，然后使干粉末熔化至基底上。然后由所述基底制备纸产品。纳米填料可被例如 DLC 进行表面涂布，并可将 HTC 纸结合到 HTC 电绝缘带中。

[0061]在另一个实施方案中，所述方法包括制备 HTC 纸的方法，该方法包括获取基底，例如云母，以及将 HTC 材料加到基底上。然后所述基底转变为纸产品，其中 HTC 材料包括已通过沉积分散至基底上的表面涂层，例如 DLC。

[0062]另一个实施方案提供了制备 HTC 纸的方法，所述方法包括获取基底和将所述基底引入造纸浆料中。向造纸浆料加入 HTC 材料从而使 HTC 材料混入基底中，并使所述浆料通过造纸过程。此时，通常存在聚合物以使基底自身结合更好。HTC 材料包括通过将浆料用作溶剂混入基底中的纳米填料。

[0063]在另一个实施方案中，提供了制备 HTC 纸的方法，所述方法包括获取为成形的电绝缘纸产品的主基质和将 HTC 材料浸渍到主基质上。HTC 材料混入基底中，从而使 HTC 结合到组成纸的材料中。如果 HTC 材料为纳米填料，通过将纳米填料与溶剂混合、将溶剂浸渍至主基质上和蒸发溶剂加入所述材料。如果 HTC 材料为 DLC，通过沉积将其加至主基质。

[0064]然后可将所述纸结合到 HTC 电绝缘带中。可在纸结合到绝缘带中前一次性或分批加入 HTC 材料，或者可在纸结合到绝缘带中后一次性或分批加入 HTC 材料。

[0065]载入树脂的 HTC 材料为可加入的各种物质，从而使其可与树脂物理和/或化学相互作用或者与树脂反应进而提高导热率。在一个实施方案中，HTC 材料为树状物，在另一个实施方案中，其为具

有确定大小或形状的纳米级或微米级无机填料，包括长宽比(平均水平尺寸与平均纵向尺寸的比值)为 3-100 或更大，更具体为 10-50 的高长宽比颗粒。

[0066]如上文所讨论，载荷树脂可用于复合带，例如云母-玻璃带或云母-聚合物带。这些复合带的导热率理所当然地受到云母层导热率的部分限制。然而，云母相对比较致密，载在树脂中的 HTC 材料不会象轻易地进入复合带其他部分那样进入云母层。

[067]为了克服这一问题，在一个实施方案中，本发明提供了用载有 HTC 的树脂浸渍复合带的方法：浸渍树脂前首先用 HTC 颗粒填充多孔介质中的空隙，复合带中的多孔介质为织物背衬，例如玻璃或聚合物层以及结合到织物和/或织物结构中的其他有机和无机纤维。在一个实施方案中，可在将织物层结合到复合带其他部分前完成这一过程：首先填充或部分填充多孔云母纸组分中的空隙，但考虑到设计需要，也可在全干复合带阶段(whole dry tape stage)加入所述颗粒。用干 HTC 颗粒填充空隙。可通过例如溶剂等载体液体介质或树脂浸渍，或例如通过真空压力浸渍将 HTC 材料塞入多孔介质中。如果必须确保浸渍到云母中的颗粒在这一步骤不进入，将这些方法单独应用于玻璃织物或多孔相。通过利用真空压力浸渍法，可降低树脂含量，同时仍保持足够粘性以在其接触位置结合颗粒，这提高了结构强度，并使随后的浸渍更容易进行。用于将 HCT 材料塞入复合带多孔介质的其他方法包括利用例如喷粉、洒和本领域已知的其他方法等各种方法的干法填充。在一个实施方案中，然后用半多孔涂层密封填充的织物层，后来加入的浸渍树脂可透过所述半多孔涂层，在某些情况其可溶于后来加入的浸渍树脂，同时所述半多孔涂层起到了保持 HTC 颗粒的作用。所述涂层可为薄层或膜层，同时本身可为载有 HTC 的树脂复合物。在具体实施方案中，需要继续考虑最优密度从而进行填充以最大程度地最大化自由空间的填充率，同时应认识到实现这一目的需要颗粒移动性，接着完成云母的最优充填。

[0068]除干燥颗粒填充织物层外，所述颗粒可与一些粘合树脂混合；这些树脂可溶于后来加入的浸渍树脂。可存在粘合树脂以在处理过程中使颗粒保持在织物空隙中，也可将所述粘合树脂用于将玻璃织物层结合至复合带中的云母纸层，这样还可避免 HTC 颗粒的起尘或机械损失。因此，保持颗粒在原处的背面涂层取决于所使用的粘合树脂的量而不再那么重要，但仍可使用背面涂层以增加安全性。可用与粘合树脂混合的颗粒代替干燥颗粒，或者除干燥颗粒外，还使用与粘合树脂混合的颗粒。本文所使用的术语 HTC 材料和 HTC 颗粒一定程度上可互换使用。虽然“材料”侧重于指一件物品由什么制成，“颗粒”指材料为某种粒状形式(例如纳米填料)，但这两个术语通常可互换。

[0069]用于填充织物的 HTC 颗粒的大小在基于以下双重目的所选定的范围内：具有一定百分比能在被浸渍的树脂中移动的颗粒以及具有一定百分比相对固定的颗粒。因此，当加入浸渍树脂时，小颗粒被浸渍树脂带入多孔云母层中，而大颗粒则趋向于在织物层中保持分散。小颗粒在本文所讨论 HTC 颗粒的 5-100 nm 范围内。为浸渍到云母层中，优选这些小颗粒的形状为球形和薄片，长宽比为约 1-5。在小颗粒范围下限的颗粒的长宽比可为 1-10 或更大，仍能很好地浸渍到云母层中。小颗粒的整体百分数依据所讨论的其他因素发生变化，但应当是复合带结构中全部颗粒的至少 5% 体积。

[0070]如果可能，小颗粒应更靠近云母层。如果将颗粒分步加入织物中，则可达到这一效果。然而，增强这一效果的措施包括将颗粒加入到带中织物和云母层间的空隙以及云母层本身的空隙中。

[0071]高长宽比的大颗粒趋向于保持在树脂浸渍位置附近，因此重要的是具有足够百分比的所述大颗粒以保持颗粒在织物层中的均匀分布。然而，某些相对较大的颗粒将被带至织物/云母界面。这些大颗粒以及某些小颗粒不会进入云母层，因此，在界面聚集高局部密度颗粒。所述在界面的高密度颗粒不仅有助于层间导热率(这种作用实际上是微弱的)，同时还提高了带平面的横向导热率。

[0072]所述颗粒可表面官能化以实现多个目的。例如，其可官能化从而不与另一颗粒相互作用，并因此更加分散。其他表面官能化可包括颗粒接枝至浸渍树脂或本身聚集的能力；虽然至少对小颗粒而言，这应发生在其进入云母层后。相反地，大颗粒可表面官能化以聚集和/或迅速接枝至树脂以实现在织物层中的均匀分散目的。

[0073]浸渍树脂浸渍前本身并不一定具有载入其中的颗粒，但实际上其可具有所述颗粒。这些颗粒可为各种形状和大小，并可接枝或可不接枝至所述树脂。在某些实施方案中，这些浸渍前载入树脂的颗粒可增强或者甚至取代上文所讨论的目的在于保持颗粒均匀分散在织物层中的相对较大的填料颗粒。载荷树脂可与表面官能化的具体方法结合使用，其中所述树脂引入在填充带中获得构件块(building block)颗粒产生树型结构的晶种颗粒。

[0074]由于首先填充织物，然后浸渍云母的方法将转移大量 HTC 材料到云母中，因此在某些实施方案中，可以使所述云母层较目前本领域使用的云母层更薄和更致密。这将使复合带具有高介质强度、耐压性和导热率，而厚度却降低。由于许多层绝缘带缠绕在导电体上，因此这将使得绝缘带层的总厚度降低或者增加相同总厚度时的层数。

[0075]参照图 1，其示出了用于本发明的典型复合带 56。云母层 52 包含许多云母薄片 54，其以分层方式和较图示大得多的密度填充。云母层利用粘合树脂与织物背衬结合，织物背衬例如玻璃织物层 51。树脂浸渍前，可将填料颗粒加入复合带结构的任意部分。另一背衬 58 可存在于一个或两个面，尤其是如果使用干填料颗粒。所示层仅为图示目的，并不是实际规格。层 52 和层 51 通常用粘合树脂 55 结合在一起，同时这可以是加入其他填料颗粒的位置。整个绝缘带然后用浸渍树脂从所述织物浸渍。典型的浸渍树脂为 Micalastic™树脂。

[0076]在本发明用 HTC 颗粒浸渍复合带的一个实施方案中，提供了用 HTC 颗粒渗透复合带织物层以及通过织物层将浸渍树脂浸渍到复合带中。至少 1%渗入织物层的 HTC 颗粒，更具体地 5%所述颗粒，

被带出织物层并渗入通过浸渍树脂与织物层结合的云母层。在某些实施方案中，浸渍树脂本身包含 HTC 颗粒。

[0077]在具体实施方案中，使织物层与云母层结合后才渗透所述织物层，织物层可在云母层结合面的相对面上具有树脂背涂层，从而所述树脂背涂层使 HTC 颗粒保持在织物层中。

[0078]在其他相关实施方案中，HTC 颗粒包括小颗粒和大颗粒的混合物，其中所述小颗粒包含长度为 5-100 nm、长宽比为 1-10 的颗粒，并占所述复合带中 HTC 颗粒总体积的至少 5%，所述大颗粒的长度一般大于 100 nm。小颗粒主要包括球形和薄片形状。

[0079]在其他相关实施方案中，约 10%体积 HTC 颗粒聚积在织物层/云母层界面，从而在界面产生 HTC 颗粒致密填充的区域。当渗入织物层时，HTC 颗粒是干燥的，或者当渗入织物层时，HTC 颗粒与树脂混合。所述 HTC 颗粒包括氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种，更具体地，包括 Al_2O_3 、 AlN 、 MgO 、 ZnO 、 BeO 、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 或 SiO_2 ，以及混和的化学计量和非化学计量组合物，其长度为 1-1000 nm，高热导率填料的长宽比为 3-100。

[0080]在本发明用 HTC 颗粒浸渍复合带的另一个实施方案中，提供了用 HTC 颗粒干法填充复合带织物层，所述 HTC 颗粒包含小颗粒和大颗粒的混合物。然后用树脂层密封织物层的暴露表面，并用浸渍树脂浸渍复合带。树脂层可溶于浸渍树脂，浸渍树脂从织物层流入与织物层结合的云母层中。织物层中至少 5%的 HTC 颗粒被浸渍树脂带入云母层中，其中小颗粒较大颗粒被带入云母层中的距离趋向于更远，一些 HTC 颗粒保持在织物层/云母层界面，从而产生 HTC 颗粒浓度更高的区域。HTC 颗粒为氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种。

[0081]在某些实施方案中，已对 HTC 颗粒进行表面官能化，例如已对小颗粒进行表面官能化以限制与其他小颗粒的相互作用。HTC 颗粒占复合带为 0.1-65%体积，更具体地，为 1-25%体积。

[0082]在本发明用 HTC 颗粒浸渍复合带的另一个实施方案中,提供了将云母层与至少一层织物层连接在一起,并用 HTC 颗粒填充织物层。然后用树脂层密封织物层的暴露表面,并用浸渍树脂浸渍复合带,之后将复合带用于导体或其他电气装置的绝缘。织物层中至少 5% 的 HTC 颗粒被浸渍树脂带入云母层中。

[0083]虽然就用于复合带的织物层和云母纸方面,主要对多孔介质进行了讨论,但本发明也适用于其他分层绝缘复合物,例如用于电路板和压榨板(press board)层压材料的复合物,其中可加载玻璃填料颗粒以更好地填充颗粒。

[0084]虽然已主要对本发明用于电气工业进行了讨论,但本发明同样地可用于其他领域。需要提高热传递的工业同样地会从本发明受益。例如,能源、化学、加工和制造业,包括油气、汽车和航空航天工业。本发明的其他焦点包括功率电子学、常规电子学和集成电路,其中日益增长的提高组件密度的要求导致局部和大面积有效移除热量的需要。此外,虽然已具体描述了本发明的具体实施方案,但本领域熟练技术人员应当理解的是可依据本发明公开的所有教导开发出这些细节的各种改进和替代。相应地,所公开的具体设置仅仅是示意性的,而不对本发明范围构成限定,所附权利要求及其任何和所有等同形式给出了本发明范围。

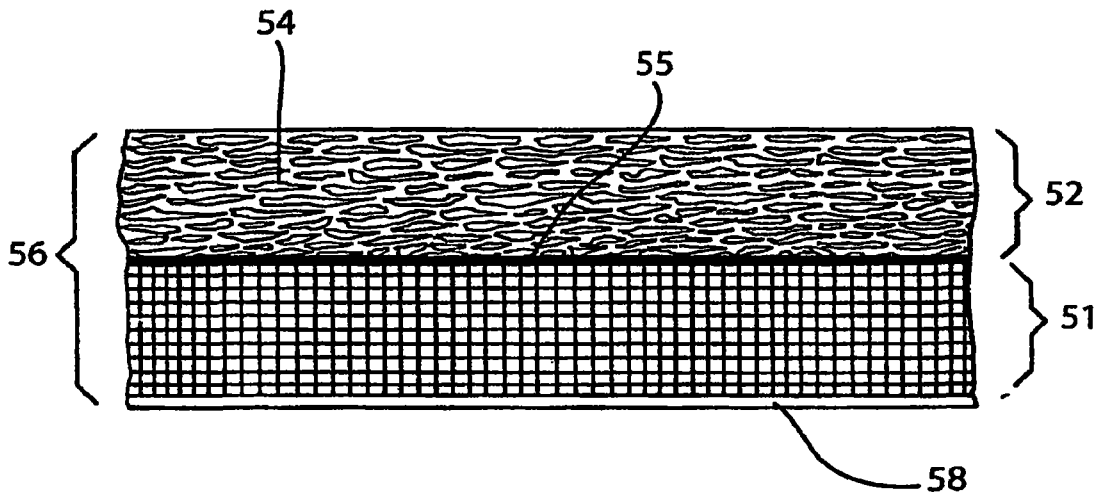


图 1