



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725802 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201080063010. X

(22) 申请日 2010. 02. 03

(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 08. 02

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/051298 2010. 02. 03

(87) PCT申请的公布数据
W02011/095208 EN 2011. 08. 11

(71) 申请人 ABB 研究有限公司
地址 瑞士苏黎世

(72) 发明人 X. 科恩曼恩 L. E. 施米特
A. 克里达 F. 格雷特 M. 卡伦

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公
司 72001

代理人 徐晶 权陆军

(51) Int. Cl.
H01B 3/30 (2006. 01)
H01B 3/40 (2006. 01)
C08K 9/06 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 11 页

(54) 发明名称
电绝缘体系

(57) 摘要

本发明涉及具有改善的电击穿强度的电绝缘体系,所述电绝缘体系包含具有加入其中的常规填充材料和经选择的纳米级尺寸的填充材料的硬化的聚合物组分,其中 (a) 所述硬化的聚合物组分选自环氧树脂组合物、聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯,且优选为硬化的环氧树脂体系;(b) 所述常规填充材料为已知的填充材料,其具有在 $1\mu\text{m}$ – $500\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布,相对于所述绝缘体体系的总重量计算以在 40 重量%–65 重量%范围内的量存在;且 (c) 所述经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末为已经通过溶胶–凝胶法生产的预处理过的纳米级尺寸的填充材料,其中所述经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末在所述电绝缘体系中以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量%–20 重量%的量存在;制备所述绝缘材料的方法;和仅含有组分 (a) 和 (c) 的电绝缘体系。

1. 具有改善的电击穿强度的电绝缘体系,所述电绝缘体系包含具有加入其中的常规填充材料和经选择的纳米级尺寸的填充材料的硬化的聚合物组分,其特征在于:

(a) 所述硬化的聚合物组分选自环氧树脂组合物、聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯,且优选为硬化的环氧树脂体系;

(b) 所述常规填充材料为已知的填充材料,其具有在 $1\mu\text{m}$ – $500\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布,相对于所述绝缘体体系的总重量计算以在 40 重量 %–65 重量 % 范围内的量存在;且

(c) 所述纳米级尺寸的填充材料选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合氧化铝 (ATH)、层状硅酸盐、二氧化钛、金属氮化物和金属碳化物,其中所述纳米级尺寸的填充材料为已经通过溶胶-凝胶法生产的预处理过的纳米级尺寸的材料;其中所述纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %–20 重量 % 的量存在。

2. 权利要求 1 的电绝缘体系,其特征在于所述常规填充材料 [组分 (b)] 具有在 $5\mu\text{m}$ – $100\mu\text{m}$ 范围内、优选在 $5\mu\text{m}$ – $50\mu\text{m}$ 范围内、优选在 $5\mu\text{m}$ – $30\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布。

3. 权利要求 1 或 2 的电绝缘体系,其特征在于所述常规填充材料选自二氧化硅;石英;滑石;优选云母、高岭土或层状硅酸盐的硅酸盐;氧化铝;三水合铝 (ATH);氧化钛;白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$];金属氮化物;或金属碳化物。

4. 权利要求 1–3 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述常规填充材料已经用选自硅烷和硅氧烷的偶合剂、优选用选自三烷基卤硅烷或三烷基烷氧基硅烷的硅烷、优选用 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷或用 3-缩水甘油基氧基丙基二甲氧基甲基硅烷进行表面处理。

5. 权利要求 1–4 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述常规填充材料在所述绝缘体体系中以相对于所述绝缘体体系的总重量计算在 50 重量 %–65 重量 % 范围内的量、优选以约 55 重量 %–60 重量 % 的量存在。

6. 权利要求 1–5 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的填充材料选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝 (ATH)、层状硅酸盐和二氧化钛,优选选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝 (ATH) 和层状硅酸盐,且优选选自二氧化硅、氧化铝、三水合铝 (ATH) 和层状硅酸盐。

7. 权利要求 1–5 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的填充材料选自二氧化硅、氧化铝和三水合铝 (ATH) 且优选为纳米级尺寸的二氧化硅。

8. 权利要求 1 的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的金属氮化物选自氮化硅、氮化硼和氮化铝且所述纳米级尺寸的金属碳化物为碳化硅。

9. 权利要求 1–8 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的填充材料具有在 2nm–300nm 范围内、优选在 3nm–200nm 范围内、优选在 4nm–150nm 范围内、优选在 4nm–80nm 范围内且优选在 10nm–40nm 范围内的平均粒度。

10. 权利要求 1–9 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的填充材料以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 5 重量 %–15 重量 % 的量、优选以约 8 重量 %–12 重量 % 的量且优选以约 10 重量 % 的量存在。

11. 权利要求 1–10 中任一项的电绝缘体系,其特征在于所述纳米级尺寸的填充材料在

所述电绝缘体系内以相对于所述电绝缘体体系的总重量计算 3 重量 %-8 重量 % 的量、优选以约 5 重量 % 存在。

12. 用于生产权利要求 1-11 中任一项的硬化的电绝缘体系的可硬化电绝缘组合物, 所述可硬化电绝缘组合物包含具有加入其中的常规填充材料和经选择的纳米级尺寸的填充材料的可硬化聚合物组分, 其特征在于:

(d) 所述可硬化聚合物组分为选自可硬化环氧树脂组合物、可硬化聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯的相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料, 且优选为可硬化环氧树脂体系;

(e) 所述常规填充材料为如上文定义为组分 (b) 的已知填充材料, 其具有在 $1\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布, 且以相对于所述可硬化绝缘体体系的总重量计算在 40 重量 %-65 重量 % 范围内的量存在; 且

(f) 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料为已经通过溶胶-凝胶法生产的如上文定义为组分 (c) 的填充材料; 且其中所述经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末在所述可硬化电绝缘体系内以相对于在所述可硬化电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

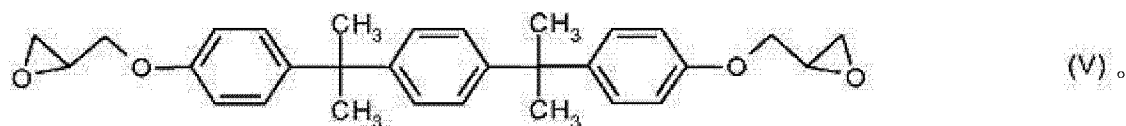
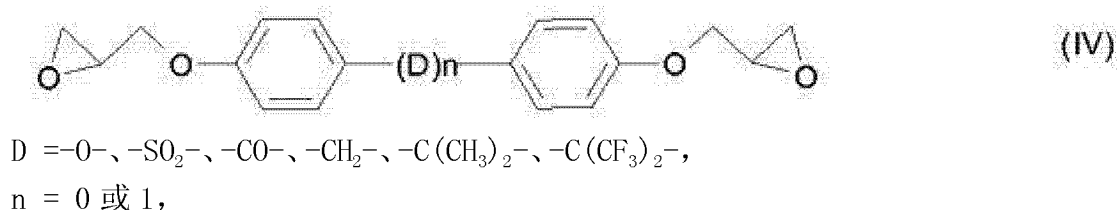
13. 权利要求 12 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述预处理过的纳米级尺寸的填充材料 [组分 (c)] 在其表面上带有反应性缩水甘油基, 优选以 3- 缩水甘油基氧基丙基甲基硅烷基形式的反应性缩水甘油基。

14. 权利要求 12 或 13 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述可硬化电绝缘组合物的聚合物组分为可硬化环氧树脂组合物, 其包含环氧树脂组分、硬化剂组分和固化剂。

15. 权利要求 14 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述环氧树脂组分为每分子含有至少两个 1, 2- 环氧基的芳族和 / 或环脂族化合物, 且优选为聚缩水甘油基化合物的混合物, 优选为二缩水甘油基化合物和三缩水甘油基化合物的混合物。

16. 权利要求 15 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述环氧树脂组分具有至少 3、优选至少 4 且特别为约 5, 优选为约 4.9-5.1 的环氧值。

17. 权利要求 16 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述环氧树脂组分为任选被取代的式 (IV) 或式 (V) 的环氧树脂:



18. 权利要求 16 的可硬化电绝缘组合物, 其特征在于所述环氧树脂组分为来源于双酚 A 或双酚 F 的缩水甘油基醚或来源于甲阶苯酚醛树脂或甲阶甲酚醛树脂的缩水甘油基醚, 或来源于六氢化邻苯二甲酸的环脂族缩水甘油基酯化合物。

19. 权利要求 12-18 中任一项的可硬化电绝缘组合物,其特征在于所述组合物包含选自润湿 / 分散剂、增塑剂、抗氧化剂、光吸收剂和选自通常用于电应用中的其他添加剂的其他组分。

20. 生产权利要求 12-19 中任一项的可硬化电绝缘组合物的方法,其特征在于所述可硬化电绝缘组合物的组分任选在真空下以任何所要的顺序混合在一起。

21. 生产权利要求 12-19 中任一项的可硬化电绝缘组合物的方法,其特征在于所述电绝缘组合物的组分任选在真空下以任何所要的顺序混合在一起,其中定义为组分 (c) 的所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述可硬化电绝缘组合物的生产顺序期间的任何阶段以母料形式加入。

22. 权利要求 20 或 21 的生产可硬化电绝缘组合物的方法,其特征在于所述硬化剂和所述固化剂在固化之前单独地加入。

23. 用于生产权利要求 12-19 中任一项的可硬化电绝缘组合物的母料,其特征在于所述母料包含在权利要求 12 中定义为组分 (d) 的可硬化聚合物组分和作为唯一填充材料的在权利要求 1 中定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料。

24. 权利要求 23 的母料,其特征在于所述纳米级的填充材料以一定重量比分散在二缩水甘油基醚-双酚 A (DGEBA) 和 / 或二缩水甘油基醚-双酚 F (DGEBF) 中以使得所述经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末在所述母料中以相对于所述母料的总重量计算 1 重量 %-30 重量 % 的量、优选以 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

25. 用于生产权利要求 12-19 中任一项的可硬化电绝缘组合物的混合物,其特征在于所述混合物含有在权利要求 1 中定义为组分 (b) 的常规填充材料以及在权利要求 1 中定义为组分 (c) 的所述经选择的纳米级尺寸的填充材料,其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料以相对于所述常规填充材料的重量计算 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

26. 用于生产权利要求 13 的可硬化电绝缘组合物的在权利要求 1 中定义为组分 (c) 的经选择的预处理过的纳米级尺寸的填充材料,其特征在于所述预处理过的纳米级尺寸的二氧化硅粉末在其表面上带有反应性缩水甘油基,优选以 3- 缩水甘油基氧基丙基甲硅烷基形式的反应性缩水甘油基。

27. 具有改善的电击穿强度的电绝缘体系,所述电绝缘体系包含具有加入其中的经选择的纳米级尺寸的填充材料但不含常规填充材料的硬化的聚合物组分,其特征在于:

- 所述硬化的聚合物组分与权利要求 1 的组分 (a) 相同;且
- 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料与权利要求 1 的组分 (c) 相同,其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于所述电绝缘体系的总重量计算约 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

28. 权利要求 27 的电绝缘体系,其特征在于所述经选择的纳米级尺寸的填充材料以相对于所述电绝缘体系的总重量计算 3 重量 %-10 重量 % 的量,优选以 3 重量 %-8 重量 % 的量,优选以约 5 重量 % 存在。

29. 用于生产权利要求 27 或 28 中定义的电绝缘体系的可硬化电绝缘组合物,其中所述可硬化电绝缘组合物包含具有加入其中的经选择的纳米级尺寸的填充材料但不含常规填充材料的可硬化聚合物组分,其特征在于:

- 所述可硬化聚合物组分为如在权利要求 12 中定义为组分 (d) 的单体型或低聚型起

始材料；且

— 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料与如在权利要求 1 中定义的组分 (c) 相同,其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

30. 生产权利要求 29 的可硬化电绝缘组合物的方法,其特征在于所述组分以任何所要的顺序混合在一起。

31. 权利要求 12-19 和 29 中任一项的可硬化电绝缘组合物用于浸渍电线圈领域和在电组件、优选变压器、绝缘管、绝缘体、开关、传感器、转换器和电缆终端密封件的生产中的用途。

32. 电制品,其包含权利要求 1-11、27 和 28 中任一项的电绝缘体系。

33. 权利要求 1-11、27 和 28 中任一项的电绝缘体系,其以如下形式:室内和室外用途、特别用于与高压线相关的室外绝缘体的高压绝缘材料;长棒、复合和帽型绝缘体、在中压区中的支座绝缘体;与室外电源开关相关的绝缘体、测量传感器、引线和过压保护器;开关设备构造体、电源开关、干式变压器和电机;用于晶体管和其他半导体元件和 / 或浸渍电部件的涂覆材料。

电绝缘体系

[0001] 本发明涉及具有改善的电击穿强度的电绝缘体系。

[0002] 例如在固封极柱、仪器和配电变压器或传感器中的电绝缘材料通常由在加速剂存在下用酸酐固化的环氧树脂组成。通常将起始组分与填充材料、例如与二氧化硅粉、通常以相对于电绝缘体组合物的总重量计算 60-65 重量 % 的填料混合 ; 随后使该混合物固化。也可使用供选的聚合物, 诸如聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯或聚二环戊二烯。大量的填料通常降低绝缘材料的总价格, 然而, 其也增加绝缘体的刚性、断裂韧性、导热性且降低其热膨胀系数。

[0003] 在基于环氧树脂的绝缘材料中的开裂是在这类电绝缘体中反复出现的问题。增加韧性显然对改善该情形有益。在电机绝缘材料中, 同时增加树脂的玻璃化转变温度和韧性通常导致绝缘材料的耐热等级增加, 这意味着电机可在较高额定电流下运行。

[0004] 电绝缘材料的可靠性的关键性质在于其具有高电击穿强度且随之在高电场强度下也具有良好的绝缘性质。WO 2006/008422 提出了包含无机填充材料的供高压使用的电绝缘体的生产, 其中该无机填充材料为具有在微米级内的平均粒度分布的填充材料与具有在纳米级、即小于 $1\ \mu\text{m}$ 内的平均粒度分布的经选择的填充材料的组合。然而, 特别是对于例如用环氧树脂的工业罐装应用来讲, 这种组合的缺点在于其增加可固化环氧树脂组合物的粘度且随之降低其可加工性。另外常常难以将纳米尺寸的填充材料均匀地加入可固化电绝缘组合物内。

[0005] 在供高压使用的电绝缘体的生产中, 通常使用具有在 $1\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ 范围内、优选在 $5\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布的无机填充材料。

[0006] 现在已经意外地发现, 诸如纳米级尺寸的二氧化硅的纳米级尺寸的填充材料, 即具有在纳米级内的平均粒度分布的填充材料, 在通过溶胶-凝胶法生产时, 可使用简单混合方法加到可固化电绝缘组合物或其单一组分中, 由此提供纳米粒子在该可固化电绝缘组合物中的优异分散体。已经发现, 这对于通过溶胶-凝胶法生产的纳米级尺寸的填充材料成立, 其中所述纳米级尺寸的填充材料选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝 (ATH)、层状硅酸盐、二氧化钛、金属氮化物和金属碳化物。

[0007] 这种纳米级尺寸的填充材料的加入显著地改善绝缘体体系的电性质, 特别是其电击穿强度。与仅含有 60 重量份的诸如微米级尺寸的粉末二氧化硅的微米级尺寸的填料相比, 含有约 5 重量份的诸如纳米级尺寸的二氧化硅的通过溶胶-凝胶法生产的纳米级尺寸的填充材料和约 55 重量份的诸如常规微米级尺寸的二氧化硅的具有在微米级内的平均粒度分布的常规微米级尺寸的填充材料的可固化电环氧树脂组合物产生介电击穿强度改善至高 50% 的固化的电绝缘体组合物。

[0008] 该相当独特之处, 即在低纳米填料含量下这些不同性质的同时增加, 对于更稳定 (robust) 的绝缘体系的开发非常有益。该效应很可能归因于如通过溶胶-凝胶法生产的纳米填料在固化的环氧树脂组合物中的极好分散。此外, 该解决方案在可将纳米填料以母料形式加到可硬化环氧树脂组合物或其组分中时提供另外的优势, 所述纳米填料母料可以容易地与环氧树脂组合物或其组分混合且由此防止任何空气污染, 使得环境卫生和安全性改

善。

[0009] 本发明限定在权利要求书中。本发明涉及具有改善的电击穿强度的电绝缘体系，所述电绝缘体系包含具有加入其中的常规填充材料和经选择的纳米级尺寸的填充材料的硬化的聚合物组分，其特征在于：

(a) 所述硬化的聚合物组分选自环氧树脂组合物、聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯，且优选为硬化的环氧树脂体系；

(b) 所述常规填充材料为已知的填充材料，其具有在 $1\ \mu\text{m}$ – $500\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布，相对于所述绝缘体体系的总重量计算以在 40 重量 %–65 重量 % 范围内的量存在；且

(c) 所述纳米级尺寸的填充材料选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝 (ATH)、层状硅酸盐、二氧化钛、金属氮化物和金属碳化物，其中所述纳米级尺寸的填充材料为已经通过溶胶–凝胶法生产的预处理过的纳米级材料；其中所述纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %–20 重量 % 的量存在。

[0010] 本发明进一步涉及用于生产如上定义的硬化的电绝缘体系的可硬化电绝缘组合物，所述可硬化电绝缘组合物包含具有加入其中的常规填充材料和经选择的纳米级尺寸的填充材料的可硬化聚合物组分，其特征在于：

(d) 所述可硬化聚合物组分为选自可硬化环氧树脂组合物、可硬化聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯的相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料，且优选为可硬化环氧树脂体系；

(e) 所述常规填充材料为如上文定义为组分 (b) 的已知填充材料，其具有在 $1\ \mu\text{m}$ – $500\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布，且相对于所述可硬化绝缘体体系的总重量计算以在 40 重量 %–65 重量 % 范围内的量存在；且

(f) 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料为如上文定义为组分 (c) 的填充材料，其已经通过溶胶–凝胶法生产；且其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述可硬化电绝缘体系中以相对于在所述可硬化电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %–20 重量 % 的量存在。

[0011] 本发明还涉及含有如上文定义为组分 (b) 的常规填充材料以及如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料的混合物，其中所述经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末以相对于存在的所述常规填充材料重量计算 1 重量 %–20 重量 % 的量存在。

[0012] 本发明还涉及包含上文定义为组分 (d) 的可硬化聚合物组分和作为唯一填充材料的上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料的母料。

[0013] 本发明进一步涉及生产所述可硬化电绝缘组合物的方法，其在相应地固化、硬化时产生具有改善的电击穿强度的硬化的电绝缘体系。

[0014] 本发明进一步涉及包含如根据本发明定义的具有改善的电击穿强度的所述电绝缘体系的电制品。

[0015] 本发明进一步涉及如上文定义为组分 (c) 的已经通过溶胶–凝胶法生产的经选择的预处理过的纳米级尺寸的填充材料，其中所述预处理过的纳米级尺寸的填充材料在其表面上带有反应性缩水甘油基，优选以 3- 缩水甘油基氧基丙基甲硅烷基形式的反应性缩水甘油基。

[0016] 生产硬化的电绝缘体系的可固化电绝缘组合物的聚合物组分可选自单体型和/或低聚型环氧树脂组合物、单体型和/或低聚型聚酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚氨酯和聚二环戊二烯。优选所述可硬化电绝缘组合物的聚合物组分为可硬化环氧树脂组合物，其包含环氧树脂组分、硬化剂组分和固化剂。表述“硬化的”或“固化的”，相应的“可硬化的”或“可固化的”对于所使用的相应聚合物为等效且适用的。类似地，如本领域的专家已知，可使用表述“交联的”或“聚合的”。

[0017] 常规填充材料[组分(b)]优选具有在 $5\mu\text{m}$ – $100\mu\text{m}$ 范围内、优选在 $5\mu\text{m}$ – $50\mu\text{m}$ 范围内、优选在 $5\mu\text{m}$ – $30\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度分布。优选至少70%的粒子、优选至少80%的粒子具有在所指明范围内的粒度。

[0018] 所述常规填充材料优选选自二氧化硅；石英；滑石；诸如云母、高岭土或层状硅酸盐的硅酸盐；氧化铝；三水合铝(ATH)；氧化钛；白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ ；金属氮化物，诸如氮化硅、氮化硼和氮化铝；或金属碳化物，诸如碳化硅。云母(Mica/glimmer)和高岭土为基本由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成的硅酸铝。

[0019] 所述常规填充材料可用本身已知的偶合剂进行表面处理。所述偶合剂优选选自硅烷和硅氧烷，且优选为硅烷，例如3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷或3-缩水甘油基氧基丙基二甲氧基甲基硅烷。

[0020] 所述常规填充材料优选在绝缘体体系中以相对于绝缘体体系的总重量计算在50重量%–65重量%范围内的量、优选以约55重量%–60重量%的量存在。

[0021] 根据本发明使用的纳米级尺寸的填充材料通过溶胶-凝胶法生产且选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝(ATH)、层状硅酸盐、二氧化钛、金属氮化物和金属碳化物。优选选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝(ATH)、层状硅酸盐和二氧化钛的纳米级尺寸的填充材料。进一步优选为选自二氧化硅、氧化锌、氧化铝、三水合铝(ATH)和层状硅酸盐且优选选自二氧化硅、氧化铝、三水合铝(ATH)和层状硅酸盐的纳米级尺寸的填充材料。优选选自二氧化硅、氧化铝和三水合铝(ATH)的纳米级尺寸的填充材料，最优选为纳米级尺寸的二氧化硅。

[0022] 纳米级尺寸的金属氮化物优选选自氮化硅、氮化硼和氮化铝。纳米级尺寸的金属碳化物优选为碳化硅。

[0023] 纳米级材料的制备本身已知。用于生产纳米级尺寸的二氧化硅粉末的这种溶胶-凝胶法例如描述在WO 2009/015724 A1中，其内容通过引用结合到本文中。

[0024] 用于生产纳米级尺寸的氧化锌的分散体的溶胶-凝胶法例如描述在US 6,699,316中，其内容通过引用结合到本文中。用于生产纳米级尺寸的 α -氧化铝粉末的溶胶-凝胶法例如描述在US 7,638,105中，其内容通过引用结合到本文中。用于生产纳米级尺寸的层状硅酸盐的溶胶-凝胶法例如描述在Chem. Materials, 1991, 3(5), 第772–775页中，其内容通过引用结合到本文中。这类方法可以类似地用以生产如根据本发明使用的纳米级的填充材料。因为纳米级的二氧化硅为优选的纳米级的填充材料，所以进一步更加详细地描述WO 2009/015724 A1的内容，其中特别是关于可硬化电绝缘组合物的平均粒径、表面处理、填料含量的这些细节和制造可硬化电绝缘组合物的生产技术也适用于本文提到的其他纳米级的填充材料且包括本文提到的其他纳米级的填充材料。本领域的专家将知道如何应用这些技术。

[0025] WO 2009/015724 A1 描述了用于生产具有在纳米级内的平均粒度分布的疏水性单分散二氧化硅的溶胶-凝胶法。该方法结合了以下步骤:(a) 提供具有在 1nm-500nm 范围内的平均粒度的胶体二氧化硅的水性悬浮液;(b) 使该胶体二氧化硅与有机硅烷和/或有机硅氧烷在非质子环醚中反应,由此使胶体二氧化硅硅烷化;(c) 从有机相中分离反应混合物的水相;(d) 向有机相中再次加入在非质子环醚中的有机硅烷和/或有机硅氧烷且使胶体二氧化硅硅烷化;和(e) 从有机相中分离反应混合物的水相。

[0026] 如上所述的经选择的纳米级尺寸的二氧化硅粉末在步骤(e)之后通过从在步骤(e)中得到的悬浮液中除去溶剂,例如通过在真空下在高温下从悬浮液中蒸馏出溶剂而作为干燥的固态单分散粉末得到。这种干燥的固态的预先处理过的纳米级尺寸的二氧化硅粉末[定义为组分(c)]可根据本发明使用且可在可固化电绝缘组合物的制备期间的任何阶段加到单一组分中或加到可固化电绝缘组合物的中间混合物中。

[0027] 在溶胶-凝胶法中用于制备纳米级尺寸的填充材料的填料起始材料,诸如在溶胶-凝胶法中用于制备纳米级尺寸的二氧化硅粉末的胶体二氧化硅,具有优选在 2nm-300nm 范围内、优选在 3nm-200nm 范围内、优选在 4nm-150nm 范围内、优选在 4nm-80nm 范围内且优选在 10nm-40nm 范围内的平均粒度。

[0028] 如在溶胶-凝胶法中得到的、优选如在上文中提到的所述纳米级尺寸的填充材料在可固化电绝缘组合物和固化的电绝缘体系中优选以相对于在电绝缘体系中存在的常规填充材料的重量计算约 5 重量%-15 重量%的量、优选以约 8 重量%-12 重量%的量且优选以约 10 重量%的量存在。

[0029] 优选如在溶胶-凝胶法中得到的、优选如在上文中提到的纳米级尺寸的填充材料、优选纳米级尺寸的二氧化硅粉末在电绝缘体系中以相对于电绝缘体体系的总重量计算约 3 重量%-8 重量%、优选约 5 重量%的量存在。

[0030] 用以使诸如二氧化硅的胶体填充材料硅烷化的如在非质子环醚中使用的有机硅烷和/或有机硅氧烷为反应性有机硅烷和/或有机硅氧烷,优选为三烷基卤硅烷,诸如三甲基氯硅烷;或三烷基烷氧基硅烷,诸如三甲基甲氧基硅烷。

[0031] 优选由此使例如胶体二氧化硅硅烷化的在非质子环醚中的有机硅烷为 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷或 3-缩水甘油基氧基丙基二甲氧基甲基硅烷。以此方式,得到预处理过的纳米级尺寸的二氧化硅粉末,其在表面上带有反应性缩水甘油基,诸如 3-缩水甘油基氧基丙基甲硅烷基。

[0032] 可以通过将干燥的固态纳米级尺寸的填充材料与可固化电绝缘组合物的一部分或与其组分或与其组分的一部分强烈混合来制得以母料形式的经选择的纳米级尺寸的填充材料的均匀悬浮液。可使用含有纳米级尺寸的填充材料的这种母料以在制备的任何阶段将纳米级的填充材料加到可固化电绝缘组合物中。在本发明的范围内,所述纳米级的填充材料优选以母料批料形式使用,优选作为其中纳米级的填充材料分散在二缩水甘油基醚-双酚 A (DGEBA-树脂)和/或二缩水甘油基醚-双酚 F (DGEBF-树脂)中的母料使用。

[0033] 本发明还涉及生产所述含有经选择的纳米级尺寸的填充材料的母料的方法,其特征在于将在上文中定义为组分(d)的以相应组分(a)的单体型或低聚型起始材料形式的可硬化聚合物组分与在上文中定义为组分(c)的经选择的纳米级尺寸的填充材料以一定重量比充分混合以使得经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述母料中以相对于母料的总重

量计算 1 重量 %-30 重量 % 的量、优选以 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

[0034] 本发明还涉及生产如上文定义的可硬化电绝缘组合物的方法,所述组合物包含以相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料形式的可硬化聚合物组分;如上文定义为组分 (b) 的常规填充材料;和如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料,其特征在于所述电绝缘组合物的组分以任何所要的顺序混合在一起。

[0035] 本发明进一步涉及生产如上文定义的可硬化电绝缘组合物的方法,所述组合物包含以相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料形式的可硬化聚合物组分;如上文定义为组分 (b) 的常规填充材料;和如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料,其特征在于所述电绝缘组合物的组分以任何所要的顺序混合在一起,由此所述定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘组合物的生产顺序期间的任何阶段以母料形式加入。

[0036] 在另一实施方案中,本发明涉及具有改善的电击穿强度的电绝缘体系,所述电绝缘体系包含具有加入其中的经选择的纳米级尺寸的填充材料但不含常规填充材料的硬化的聚合物组分,其特征在于:

- 所述硬化的聚合物组分与如上定义的组分 (a) 相同;且
- 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料与如上定义的组分 (c) 相同,其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于所述电绝缘体体系的总重量计算约 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

[0037] 相应地,本发明进一步涉及用于生产电绝缘体系的可硬化电绝缘组合物,所述可硬化电绝缘组合物包含具有加入其中的经选择的纳米级尺寸的填充材料但不含常规填充材料的可硬化聚合物组分,其特征在于:

- 所述可硬化聚合物组分为如上定义的相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料;且
- 所述经选择的纳米级尺寸的填充材料与如上定义的组分 (c) 相同,其中所述经选择的纳米级尺寸的填充材料在所述电绝缘体系中以相对于在所述电绝缘体体系中存在的常规填充材料的重量计算约 1 重量 %-20 重量 % 的量存在。

[0038] 本发明还涉及生产可硬化电绝缘组合物的方法,所述可硬化组合物包含具有加入其中的如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料的以相应组分 (a) 的单体型或低聚型起始材料形式的可硬化聚合物组分但不含常规填充材料,其特征在于所述组分以任何所要的顺序混合在一起。

[0039] 在不含常规填充材料的这种电绝缘体系中,如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料优选以相对于电绝缘体体系的总重量计算约 3 重量 %-10 重量 % 的量,优选以约 3 重量 %-8 重量 % 的量,优选以约 5 重量 % 存在。

[0040] 本发明进一步涉及包含所述电绝缘体系的电制品,所述电绝缘体系包含如上文定义为组分 (a) 的硬化的聚合物组分和如上文定义为组分 (c) 的经选择的纳米级尺寸的填充材料,排除了常规填充材料组分 (b) 的存在。

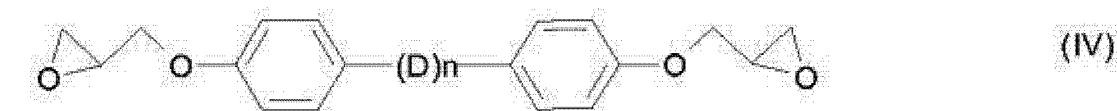
[0041] 填料组分 (b) 以及填料组分 (c) 可类似地以任何已知的方式加入组分 (a) 的相应单体型或低聚型起始材料中以便均匀地分散在其中,如在文献中对于其他填充材料所述。这在专家的知识之内。这样得到的未硬化的组合物如未硬化的环氧树脂组合物可例如使用常规真空流延和 / 或自动加压凝胶 (APG) 制造方法来加工。分散体使用已知方法、任选借

助于成型工具形成所要的形状,且随后任选使用后固化来硬化,由此得到根据本发明的电绝缘体系。

[0042] 作为任选的添加剂,所述组合物可含有选自润湿/分散剂、增塑剂、抗氧化剂、光吸收剂和选自通常用于电应用中的其他添加剂的其他组分。

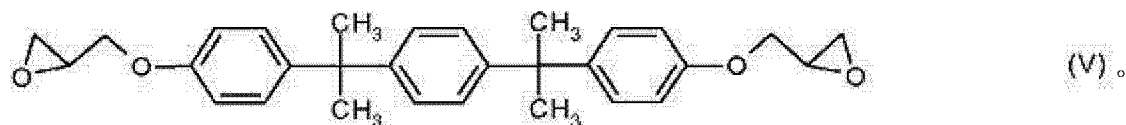
[0043] 在本发明的上下文中使用的优选的环氧树脂为芳族和/或环脂族化合物。这些化合物本身为已知的。所述环氧树脂为每分子含有至少两个 1,2-环氧基的反应性缩水甘油基化合物。优选使用聚缩水甘油基化合物的混合物,诸如二缩水甘油基化合物和三缩水甘油基化合物的混合物。

[0044] 可用于本发明的环氧化合物包含未被取代的缩水甘油基和/或被甲基取代的缩水甘油基。这些缩水甘油基化合物优选具有 200-1200、特别是 200-1000 的分子量,且可为固体或液体。环氧值(当量/100g)优选为至少 3,优选为至少 4 且特别为至少 5,优选为约 4.9-5.1。优选为具有缩水甘油基醚基和/或缩水甘油基酯基的缩水甘油基化合物。这种化合物也可含有两种缩水甘油基,例如 4-缩水甘油基氧基-苯甲酸缩水甘油基酯。已知这类化合物。具有缩水甘油基醚基的优选的缩水甘油基化合物的实例例如为任选被取代的式 (IV) 或式 (V) 的环氧树脂:



D = -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-,

n = 0 或 1,

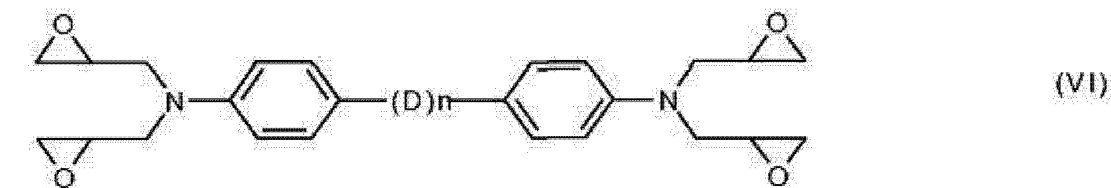


[0045] 实例有来源于双酚 A 或双酚 F 的缩水甘油基醚以及来源于甲阶苯酚醛树脂或甲阶甲酚醛树脂的缩水甘油基醚。

[0046] 环脂族环氧树脂例如为六氢邻苯二甲酸双缩水甘油酯、六氢间苯二甲酸双缩水甘油酯或六氢对苯二甲酸双缩水甘油酯。也可使用例如 1,4-丁二醇二缩水甘油基醚的脂族环氧树脂作为本发明组合物的组分。

[0047] 在本发明内还优选在分子中含有至少一个、优选至少两个氨基缩水甘油基的芳族和/或环脂族环氧树脂。这类环氧树脂是已知的且例如描述在 WO 99/67315 中。

[0048] 优选的化合物为式 (VI) 的化合物:



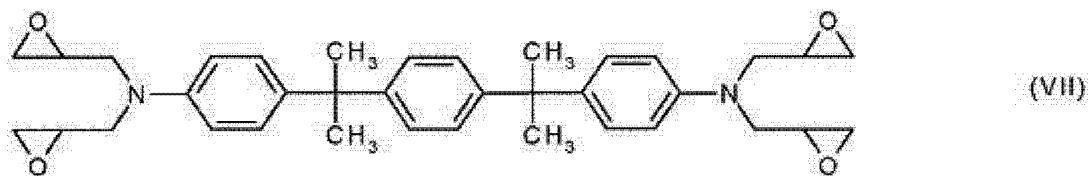
D = -O-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-,

n = 0 或 1。

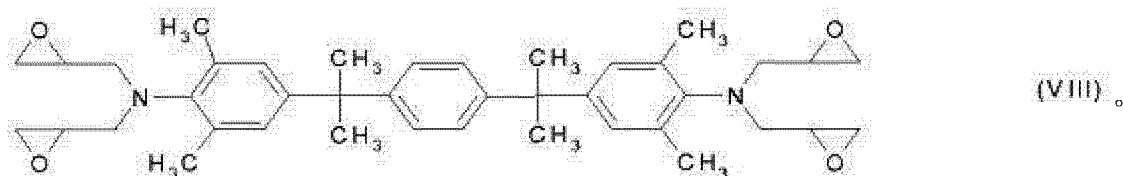
[0049] 特别合适的氨基缩水甘油基化合物有 N,N'-二缩水甘油基苯胺、N,N'-二缩水甘油

基甲苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-二氨基苯、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,4-二氨基苯、N,N,N',N'-四缩水甘油基苯二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-3,3'-二氨基二苯砜、N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基- α , α' -双(4-氨基苯基)-对-二异丙苯和N,N,N',N'-四缩水甘油基- α , α' -双(3,5-二甲基-4-氨基苯基)-对-二异丙苯。

[0050] 优选的氨基缩水甘油基化合物还有式(VII)的化合物：



或式(VIII)的化合物：



[0051] 可根据本发明使用的其他氨基缩水甘油基化合物描述在例如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987, 第1926-1928页中。

[0052] 已知待用于环氧树脂中的硬化剂。硬化剂例如为含有羟基和/或羧基的聚合物, 诸如羧基封端的聚酯和/或含羧基的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯聚合物和/或羧酸酐。有用的硬化剂进一步为芳族、脂族、环脂族和杂环聚碳酸的环酐。芳族聚碳酸的优选酸酐为邻苯二甲酸酐及其被取代的衍生物、苯-1,2,4,5-四碳酸二酐及其被取代的衍生物。许多其他硬化剂来自文献。

[0053] 任选的硬化剂可以所存在硬化基团的当量在0.2-1.2的范围内的浓度, 例如1个酸酐基团/1环氧当量的浓度使用。然而, 优选通常在硬化基团的当量在0.2-0.4范围内的浓度。

[0054] 作为任选的添加剂, 所述组合物还可包含至少一种用于增强环氧树脂与硬化剂的聚合的固化剂(促进剂)、至少一种润湿/分散剂、增塑剂、抗氧化剂、光吸收剂以及用于电应用中的其他添加剂。

[0055] 用于增强环氧树脂与硬化剂的聚合的固化剂例如为叔胺, 诸如苄基二甲胺; 或胺络合物, 诸如叔胺与三氯化硼或三氟化硼的络合物; 脲衍生物, 诸如N-4-氯苯基-N',N'-二甲基脲(Monuron); 任选被取代的咪唑, 诸如咪唑或2-苯基-咪唑。优选叔胺。也可使用其他固化催化剂, 诸如以乙酰丙酮酸盐形式的钴(III)、铜、锰(II)、锌的过渡金属络合物, 例如乙酰丙酮钴(III)。催化剂的使用量相对于待固化的组合物的重量计算为约50-1000ppm浓度。

[0056] 润湿/分散剂本身已知例如以如下形式: 表面活性剂; 或反应性稀释剂、优选含环氧基或含羟基的反应性稀释剂; 触变剂或树脂改性剂。已知的反应性稀释剂例如有甲苯基缩水甘油基醚、二环氧基乙基-1,2-苯、双酚A、双酚F及其二缩水甘油基醚; 乙二醇和聚乙

二醇的二环氧化物,诸如辛戊二醇-二缩水甘油基醚或三羟甲基丙烷-二缩水甘油基醚。优选的市售润湿/分散剂例如为含酸基的有机共聚物,例如具有 129mg KOH/g 的酸值的 Byk® W-9010。这类润湿/分散剂优选以基于填充剂重量计算 0.5%-1.0% 的量使用。

[0057] 增塑剂、抗氧化剂、光吸收剂以及用于电应用中的其他添加剂在本领域中已知且不是关键的。

[0058] 由环氧树脂制成的绝缘组合物通过任选在真空下以任何所要的顺序混合所有组分且通过加热固化混合物来制得。优选硬化剂和固化剂在固化之前单独地加入。固化温度优选在 50℃ -280℃ 范围内,优选在 100℃ -200℃ 范围内。固化通常也可以在较低温度下进行,由此在较低温度下,还取决于所存在的催化剂和其浓度,完全固化可能持续至多数天。

[0059] 未硬化的绝缘树脂组合物优选通过真空流延或自动加压凝胶化 (APG) 制造方法、任选在施加真空的情况下施用以从线圈和绝缘组合物中除去所有湿气和气泡。所述组合物随后可通过本领域已知的任何方法固化。

[0060] 根据本发明生产的绝缘材料的优选用途为电绝缘材料,特别是在浸渍电线圈领域以及在诸如变压器、绝缘管、绝缘体、开关、传感器、转换器和电缆终端密封件的电组件的生产中的电绝缘材料。

[0061] 根据本发明生产的绝缘体系的优选用途也为用于室内和室外用途、特别用于与高压线相关的室外绝缘体的高压绝缘材料;长棒、复合和帽型绝缘体以及在中压区中的支座绝缘体;用于生产与室外电源开关相关的绝缘体、测量传感器、引线和过压保护器;开关设备构造体、电源开关、干式变压器和电机;用于作用于晶体管和其他半导体元件和/或用于浸渍电部件的涂覆材料。以下实施例说明本发明。

[0062] 原料的定义:

EPR 845:双酚 A/F 环氧树脂,Hexion Specialty Chemicals

EPH 845:改性的羧酸酐,Hexion Specialty Chemicals

EPC 845:改性的叔胺,Hexion Specialty Chemicals

Microsilica W12:二氧化硅粉 $d_{50\%} = 16 \mu m$, Quarzwerke GmbH

Nanopox E470:分散在 DGEBA 中的二氧化硅 5-50nm 纳米粒子的母料 (40 重量 % SiO_2), Nanoresins AG。

[0063] 组合物

所使用的组合物在表 1 中给出:

参考例 1:未填充的环氧树脂组合物,

参考例 2:填充有 Microsilica W12 的环氧树脂组合物,

实施例 1:填充有纳米二氧化硅的环氧树脂组合物,和

实施例 2:填充有 Microsilica W12 和纳米二氧化硅 (Nanopox E470) 的环氧树脂组合物。

[0064] 表 1

	参考例 1 环氧树 脂	实施例 1 环 氧 树 脂 +Nanopox E470	参考例 2 环 氧 树 脂 + Microsilica W12	实施例 2 环 氧 树 脂 + Nanopox E470 + Microsilica W12
EPR 845	100 p	100 p	100 p	100 p
EPH 845	82 p	96 p	82 p	125 p
EPC 845	1 p	1 P	2 P	3 P
Nanopox E470 (具有 40% SiO ₂)		28 p		87 p
Microsilica W12			276 p	385 p

参考例 1 (样品制备)

将所有组分在烘箱中在 90℃ 下单独预热 2 小时 (步骤 1)。将组分 EPH 845 和 EPR 845 在混合设备中在 0.1 巴的真空下且在 90℃ 的温度下在一起混合 5 分钟 (步骤 2)。随后在 90℃ 的温度下在常压下在不施加真空的情况下继续混合 10 分钟 (步骤 3)。随后,加入 EPC 845 且在真空下在常压下继续混合 5 分钟 (步骤 4)。随后将仍保持在 90℃ 的温度下的烘箱抽真空到 0.1 巴 (步骤 5), 且保持在该真空下且在该温度下约 10 分钟。将可固化环氧树脂组合物倾入已经在 130℃ 下预热约 2 小时的模具中。随后将模具抽真空到 0.1 巴且保持在 140℃ 的温度下 10 小时以固化环氧树脂组合物。

[0065] 参考例 2 (样品制备)

该制备与参考例 1 的样品制备类似, 不同之处在于在步骤 3 中缓慢加入 Microsilica W12 且在该添加完成之后将混合物进一步混合 10 分钟。

[0066] 实施例 1 (样品制备)

该制备与参考例 1 的样品制备类似, 不同之处在于在步骤 2 中加入 Nanopox E470 以及其他组分 EPH 845 和 EPR 845 且将所有组分在混合设备中在 0.1 巴的真空下且在 90℃ 的温度下在一起混合 5 分钟。

[0067] 实施例 2 (样品制备)

该制备与参考例 2 的样品制备类似, 不同之处在于在步骤 2 中加入 Nanopox E470 以及其他组分 EPH 845 和 EPR 845 且在该添加完成之后将混合物进一步混合 10 分钟。

[0068] 表 2. (加入 Nanopox 和未加入 Nanopox 的未填充的环氧树脂和微米二氧化硅填充的环氧树脂的性质)

试验	性质	参考例 1 环氧树脂	实施例 1 环氧树脂+ Nanopox	参考例 2 环氧树脂+ microsilica W12	实施例 2 环氧树脂+ Nanopox + microsilica W12
DSC	Tg (°C)	77	79	74	83
拉伸强度	E (MPa)	3260	3395	9993	9571
	std dev.	128	67	352	268
	σ_b (MPa)	63	71	84	89
	std dev.	4	6	3	1
	ϵ_b (%)	2.3	2.8	1.4	1.6
	std dev.	0.3	0.8	0.2	0
断裂	G_{IC} (kJ/m ²)	304	412	557	528
	std dev.	28	72	35	55

Tg (°C) :玻璃转化温度, °C

E (MPa) :杨氏模量, MPa

std dev. :标准偏差

σ_b (MPa) :拉伸强度, MPa

ϵ_b (%) :断裂伸长率, % (百分比)

G_{IC} (kJ/m²) :临界能释放速率, kJ/m²

实施例 3

当如在实施例 1 和 2 中使用的纳米级尺寸的二氧化硅被如在 US 6,699,316 中所述的纳米级尺寸的氧化锌分散体;如在 US 7,638,105 中所述的纳米级尺寸的 α 型氧化铝粉末;或如在 Chem. Materials, 1991, 3(5), 第 772-775 页中所述的纳米级尺寸的层状硅酸盐替换时得到类似的结果。

[0069] 讨论

在纯环氧树脂(参考例 1/ 实施例 1) 的情况下,可以发现 Nanopox 的添加对于所得性质具有数种有益且同时的作用(simultaneous effect):Tg 增加、拉伸强度和临界能释放速率增加。Tg 增加通常对临界能释放速率具有不利影响。因此,这些结果是出乎意料的。

[0070] 调节在实施例 1 中 EPH 845 的量(与参考例 1 相比较),因为,在实施例 1 中, Nanopox 作为由溶解于 DGEBA 树脂中的二氧化硅纳米粒子构成的母料加入。为了维持相同

的化学计量（在参考例 1 和实施例 1 中），必须调节酸酐硬化剂的量。

[0071] 与微米二氧化硅填充体系（参考例 2/ 实施例 2）相比较，可以发现 Nanopox 的加入显著增加了 Tg 以及拉伸强度，同时维持良好的断裂性质。在这种情况下，已经调节了酸酐的量以维持相同的化学计量且调节微米二氧化硅的量以维持相同的总微米 / 纳米二氧化硅含量。