



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 026 704 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.08.2000 Patentblatt 2000/32

(51) Int Cl.7: **H01B 19/04**

(21) Anmeldenummer: **99125571.2**

(22) Anmeldetag: **21.12.1999**

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

(30) Priorität: **03.02.1999 DE 19904133**

(71) Anmelder:
• **Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)**

• **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jenkner, Peter, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)**
• **Just, Eckhard
79618 Rheinfelden (DE)**
• **Liebermann, Johannes
96215 Lichtenfels-Schönsreuth (DE)**

(54) **Oberflächenmodifizierter Isolator und Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche eines Isolators**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Isolatoren (1, 7, 10), die durch Beschichten eines Isolatorgrundkörpers (2) mit einer Zubereitung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und min-

destens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III) als Katalysator enthält, erhältlich sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung der besagten Zubereitung für die Beschichtung von Isolatoren (1, 7, 10).

EP 1 026 704 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen oberflächenmodifizierten Isolator, ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung eines Isolators und die Verwendung einer fluororganosilan- und/oder -siloxanhaltigen Zubereitung hierfür.

[0002] Isolatoren werden in der Technik vielerorts eingesetzt, beispielsweise als Hochspannungsisolatoren in Umspannwerken oder in Übertragungsleitungen. Es ist erwünscht, dass Isolatoren unter erschwerten Einsatzbedingungen, insbesondere bei Fremdschichtbelastung durch Schmutz, durch Salz oder sonstige Ablagerungen möglichst lange den hohen technischen Anforderungen genügen.

[0003] Eine auf der Oberfläche des Isolators abgelagerte Fremdschicht beeinträchtigt das elektrische Isolationsvermögen. Als Gegenmaßnahmen werden aufwendige Bauformen mit großer Schirmausladung und langen Kriechwegen gewählt. Darüber hinaus müssen stark verschmutzte Oberflächen in regelmäßigen Abständen manuell gereinigt werden.

[0004] Aus "Elektrotechnische Zeitschrift - A", Band 96 (1995), Seiten 126 bis 128, ist es bekannt, auf die Oberfläche eines Isolators zusätzlich eine hydrophobe Beschichtung aus Silikon aufzubringen. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Oberfläche des Isolators Wasser abstößt. Ein Fremdschichtaufbau durch in Wasser gelöste Partikel wird dadurch vermieden. Durch das hydrophobe Verhalten behält weiter ein mit Fremdschicht verschmutzter Isolator seine elektrischen Eigenschaften, da sich keine geschlossenen Wasserfilme oder Feuchtezonen bilden können. Die Betriebsdauer des Isolators wird verlängert. Nachteiligerweise ist jedoch eine derartige Silikonisierung der Oberfläche nicht dauerhaft und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Dies bedeutet einen hohen Wartungsaufwand und einen teuren Anlagenstillstand. Das nötige Silikonmaterial ist zudem teuer.

[0005] Die EP 0 497 189 B1 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines Wasser und Öl abweisenden adsorbierten Films, in dem eine durch Aufrauen vorbehandelte Substratoberfläche, die an ihrer Oberfläche ferner über aktive Wasserstoffgruppen verfügt, mit einer nicht wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Materials in Kontakt gebracht wird, wobei das aktive Material eine Fluorkohlenstoffgruppe und eine Chlorsilylgruppe oder eine Fluorkohlenstoffgruppe und eine Alkoxygruppe enthält. Insbesondere werden hierbei Chlorkohlenwasserstoffe als Lösemittel eingesetzt, die heute vergleichsweise teuer und darüber hinaus äußerst gesundheitsschädlich sind. Als Anwendungsbeispiele sind unter anderem Hochspannungsisolatoren und Zündkerzen erwähnt. Nachteiligerweise ist auch hier eine Beschichtung der genannten Art unter erschwerten Einsatzbedingungen nicht von Dauer, da die Haftanbindung an den Isolator nicht genügt.

[0006] Darüber hinaus ist bekannt, durch eine gezielte Säure oder Basen kontrollierte Hydrolyse und Kondensation oder Cokondensation fluororganofunktioneller Chlor- bzw. Alkoxysilane sowie gegebenenfalls weiterer Eduktkomponenten eine Zusammensetzung herzustellen, die ein fluororganofunktionelles Siloxan enthält. Zur Kontrolle des pH-Werts werden hierbei neben organischen oder anorganischen Säuren oder Basen auch saure oder basische Salze, wie Alkalicarbonat, Alkalihydrogensulfat, Alkalidihydrogenphosphat, Magnesiumhydroxid oder Aluminiumacetat, eingesetzt. Ferner ist bekannt, bei der Herstellung einer solchen Zusammensetzung beispielsweise Silicium-, aber auch Titan- oder Zirkontetrachlorid oder entsprechende Metallsäureester als Eduktkomponenten einzusetzen.

[0007] Solche wasser-, lösemittel- oder dispergiertmittelhaltigen Zusammensetzungen werden im Allgemeinen für eine hydrophobe und gleichzeitig oleophobe sowie Schmutz abweisende Ausstattung von Substraten oder zur besonderen Modifizierung der Oberflächeneigenschaften der Substrate eingesetzt, beispielsweise für Metalle, Metalloxide, Füllstoffe, Pigmente, Glas, Emaille, Keramik, Baustoffe, Bauwerke, Fasern, Textilien, Naturstoffe, Kunststoffe, Lacke. Bei dieser Modifizierung kann es sich ferner um die Bildung einer Schutzschicht gegen UV-Strahlung, mechanische, thermische und chemische Einflüsse handeln. Somit können beispielsweise kratzfeste, antikorrosive, antiicing, antifouling, antibakterielle oder antithrombotische Eigenschaften erzielt werden. Neben den organofunktionellen Gruppen besitzen besagte fluororganofunktionelle Siloxane in der Regel Si-gebundene Hydroxy- bzw. Alkoxy-Gruppen, die eine spätere Anbindung an das Substrat ermöglichen sollen. Jedoch wird auch hier keine zufrieden stellende, d. h. dauerhafte Anbindung der Beschichtung an das Substrat erreicht.

[0008] Fluoralkylsilane finden gemäß EP 0 382 557 A1 für die Beschichtung der Oberfläche von anorganischen Füllkörpern Verwendung, welche ihrerseits in einem isolierenden hochpolymeren Material zur Herstellung von wasserabweisenden dielektrischen Materialien dispergiert werden. Eine solche Verfahrensweise ist in der Regel sehr aufwendig und für die Modifizierung der gesamten Oberfläche von Werkstücken, insbesondere solcher aus Glas oder Keramik, nicht anwendbar.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen Isolator mit einer Wasser, Öl sowie Schmutz abweisenden Beschichtung mit zufrieden stellenden Haften Eigenschaften bereitzustellen.

[0010] Weiter ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche eines Isolators anzugeben, mit dem sich die genannte Beschichtung herstellen läßt. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, eine Zubereitung zur Verwendung in dem Verfahren anzugeben, mit deren Hilfe sich die Beschichtung herstellen läßt.

[0011] Die genannten Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die Merkmale der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den Unteransprüchen.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, wie auch in einer beim Deutschen Patentamt hinterlegten Parallelanmeldung mit dem Titel "Zusammensetzung fluororganofunktionaler Silane und/oder Siloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung" beschrieben, dass man eine hochreaktive Zusammensetzung erhält, die zum überwiegenden Teil Silanol-Gruppen tragende fluororganofunktionelle Silane und/oder Siloxane enthält, wenn man mindestens ein fluororganofunktionelles Chlor- oder Alkoxysilan, gegebenenfalls weitere Organochlor- oder Organoalkoxysilane, mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II) Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) und mindestens eine Mineralsäure in Gegenwart einer geringen Menge an Wasser, vorzugsweise 1 Gew.-ppm bis 2 Gew.-%, mischt, gegebenenfalls partiell hydrolysiert und gegebenenfalls kondensiert bzw. oligomerisiert. Das Metallsalz kann dabei in Kombination mit der Mineralsäure und insbesondere bei der Anwendung der besagten Zubereitung als Katalysator wirken. Eine solche Zusammensetzung bzw. Zubereitung wird bei der vorliegenden Erfindung speziell für die Beschichtung des Isolators vorteilhaft verwendet.

[0013] Die Figuren 1 bis 3 zeigen bevorzugte Ausführungsformen von Isolatoren, vgl. hierzu auch die Legende.

[0014] Der Isolator kann dabei aus einer Keramik, aus Glas oder aus einem isolierenden Kunststoff sein. Die Keramik, z. B. eine Tonkeramik, ein Porzellan oder ein Steatit, kann dabei unglasiert oder mit einer Glasur in Form einer glasartigen Schmelze versehen sein.

[0015] Die besagte Zubereitung zeichnet sich bei Anwendung für das Beschichten des Isolators, auch Isolatorgrundkörper genannt, durch eine besonders rasche und vollständige Reaktion mit der in der Regel polaren, d. h. hydrophilen Oberfläche des Isolators aus. Die Anwendung der besagten Zubereitung bewirkt auf dem Isolator eine homogene, hochvernetzte Beschichtung, die in hervorragender Weise auch unter Witterungseinflüssen, wie Regen, Hitze, Kälte, UV-Belastung, vollständig und dauerhaft chemisch gebunden verbleibt und die hierdurch für das Langzeitverhalten von Vorteil ist.

[0016] Ferner kann man in einfacher und wirtschaftlicher Weise eine Beschichtung auf Isolatoren herstellen, sodass die Oberfläche des modifizierten Isolators einen besonders guten Abperleffekt, einen hohen Abrollwinkel und somit auch eine geringe Verschmutzungsneigung besitzt. Die von Haus aus hydrophile Oberfläche einer Glasur oder eines Glases wird dadurch geeigneterweise Wasser abweisend, wie bei einer Beschichtung mit Silikon, jedoch ist die erfindungsgemäße Beschichtung wesentlich beständiger.

[0017] Darüber hinaus besitzen erfindungsgemäße Beschichtungen in hervorragender Weise oleophobe, d. h. Öl abweisende Eigenschaften.

[0018] Die erfindungsgemäße Beschichtung zeichnet sich weiterhin durch eine hervorragende pH-Beständigkeit, thermische Resistenz sowie besondere UV-Beständigkeit aus.

[0019] Es wurde auch gefunden, dass die erfindungsgemäße Beschichtung wegen ihrer ausgezeichneten Haftung zur Substratoberfläche besonders als Oberflächenvergütung für einen Hochspannungsisolator für den Einsatz in der Übertragung elektrischer Energie im Innen- und Außenbereich geeignet ist. Es kann damit eine wesentliche Verbesserung des Fremdschichtverhaltens und eine Erhöhung der Überschlagsspannung, besonders unter Feuchtebelastung durch Niederschlag (Regen, Nebel-, Gischt -, insbesondere im maritimen Bereich) erzielt werden. Somit können auch aufwendige, zumeist manuell durchzuführende Reinigungsarbeiten signifikant reduziert werden.

[0020] Ein teures Beschichten mit Silikon kann entfallen. Hydrohob beschichtete Keramik-Isolatoren erlauben zudem gegenüber dem Stand der Technik die Wahl einfacherer und damit preisgünstigerer Bauformen bei der Herstellung. Die heute vorhandene große Typenvielfalt kann kostengünstig reduziert werden.

[0021] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein oberflächenmodifizierter Isolator, der durch Beschichten des Isolatorgrundkörpers mit einer Zubereitung erhältlich ist, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II) Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) enthält.

[0022] Bevorzugt enthält die besagte Zubereitung eine Mineralsäure aus der Reihe Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

[0023] In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung weist die besagte Zubereitung einen Gehalt an Metallsalz von 0,01 bis 10 Gew.-% sowie einen Gehalt an Mineralsäure von 0,001 bis 5 Gew.-% auf, wobei man als Metallsalz Chloride, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate, Sulfate oder Hydrogensulfate bevorzugt.

[0024] Geeigneterweise enthält die besagte Zubereitung auch ein Löse- bzw. Dispergiermittel. Beispielsweise kann sie einen Gehalt an einem aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoff oder einem Alkohol oder Wasser oder einer Mischung daraus aufweisen. Bevorzugt werden jedoch Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, Aceton, Cyclohexan, n-Hexan oder Toluol als Lösemittel eingesetzt. In der Regel ergänzt das Löse- bzw. Dispergiermittel die übrigen Anteile der besagte Zubereitung auf 100 %.

[0025] Erfindungsgemäß erfolgt das Beschichten eines Isolators bevorzugt durch Tauchen, Sprühen, Anstreichen oder Polieren, gegebenenfalls kann dem Beschichten eine thermische Nachbehandlung folgen. Hierbei kann das behandelte Werkstück in einem Wärmeofen über eine Zeitdauer von 1 Minute bis 24 Stunden auf 50 bis 350 °C, besonders vorzugsweise über 20 bis 60 Minuten auf 150 °C, erhitzt werden.

[0026] Der erhaltene Isolator besitzt vorteilhafterweise eine fluororganofunktionelle und Metallsalz enthaltende Be-

schichtung, die in der Regel 0,1 bis 1.000 nm dick ist. Vorzugsweise liegt die Dicke der genannten Schicht bei 0,5 bis 50 nm, besonders vorzugsweise bei 1 bis 15 nm.

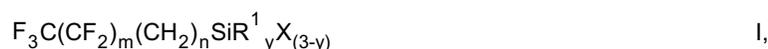
[0027] Durch die erfindungsgemäße Beschichtung können die Oberflächeneigenschaften genannter Isolatoren bzw. Isolatorgrundkörper in dargelegter, vorteilhafter Weise modifiziert werden.

[0028] Somit ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche eines Isolators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zubereitung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II) Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) enthält, auf den Isolatorgrundkörper aufbringt und gegebenenfalls thermisch nachbehandelt.

[0029] Die verwendete Zubereitung enthält vorzugsweise solche Silane und/oder Siloxane, die fluororganofunktionelle Gruppen, hier insbesondere fluoralkylfunktionelle Gruppen der Formel $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n-$ mit $m = 0$ bis 18 und $n = 0$ oder 2, beispielsweise Tridecylfluorocetyl- $[(\text{C}_6\text{F}_{13})-(\text{CH}_2)_2-]$, Heptadecafluordecyl- $[(\text{C}_8\text{F}_{17})(\text{CH}_2)_2-]$, Nonafluorhexyl- $[(\text{C}_4\text{F}_9)-(\text{CH}_2)_2-]$, Heneicosafluordecyl- $[(\text{C}_{10}\text{F}_{21})-(\text{CH}_2)_2-]$, 3,3,3-Trifluorpropyl- $[(\text{CF}_3)-(\text{CH}_2)_2-]$ oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyl- $[(\text{HC}_2\text{F}_4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-]$, gegebenenfalls Aminoalkyl-Gruppen, beispielsweise 3-Aminopropyl-, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl- oder N-2-Aminoethyl-N'-2-aminoethyl-3-aminopropyl-, sowie Vinyl-Gruppen, Methacryloxyalkyl-Gruppen, beispielsweise 3-Methacryloxypropyl-, sowie Alkyl-Gruppen, beispielsweise Methyl-, Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, t-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, i-Octyl-, Hexadecyl-, oder Cycloalkyl-Gruppen, beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-, oder Cycloalkylen-Gruppen, beispielsweise Cyclohexenyl-, Cyclooctenyl- oder Cyclododecadienyl-Gruppen, weiterhin Epoxyalkyl- und Epoxyalkoxyalkyl-Gruppen, wie 3-Glycidylxypropyl- oder 2,3-Epoxy-cyclohexyl-Gruppen, enthalten, wobei im Siloxan maximal eine der genannten organofunktionellen Gruppen an einem Silicium gebunden ist, dessen übrige Valenzen durch -O-Si-Bindungen oder OH-Gruppen, gegebenenfalls durch Alkoxy-Gruppen oder Chlor-Substituenten belegt werden.

[0030] Für die Herstellung besagter Zubereitung kann man beispielsweise folgende Silane einsetzen:

- fluororganofunktionelle Silane der allgemeinen Formel I



worin X ein Chlor oder eine RO-Gruppe ist und R einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R^1 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, $m = 0$ bis 18, $y = 0, 1$ oder 2 und $n = 0$ oder 2 sind, wie 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorocetyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorocetyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorocetyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-Heptadecafluordecyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heneicosafluordodecyltriethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrichlorsilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltriethoxysilan, oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrimethoxysilan oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrichlorsilan und gegebenenfalls

- weitere Silane, beispielsweise:
aminofunktionelle Organosilane, wie 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-N'-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(3-tri-ethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin,
epoxyfunktionelle Organosilane, wie 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan, 2-(2,3-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
Alkylsilane, wie Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, i-Propyltriethoxysilan, Octyltrichlorsilan, Octyltriethoxysilan, i-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrichlorsilan,
Cycloalkylsilane, wie Cyclohexyltriethoxysilan, Cyclopentyltrichlorsilan, Cyclohexyltriethoxysilan,
Cycloalkenylsilane, wie Cyclohexenylethyltriethoxysilan, Cyclododecadienyltrichlorsilan, Cyclooctenyltrimethoxysilan,
sowie Tetraethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan sowie 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, um nur einige zu nennen.

[0031] Ferner setzt man für besagte Zubereitungen das Metallsalz bevorzugt in fester oder flüssiger oder gelöster Form ein. Als Metallsalz besonders bevorzugt sind Metallchloride - insbesondere Aluminium(III)chlorid, Zinn(II)chlorid, Zinn(IV)chlorid, Titan(III)chlorid sowie Eisen(III)chlorid, Geeigneterweise setzt man das Metallsalz in einer Gesamt-

menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zubereitung, ein.

[0032] Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren zum Beschichten, d. h. zur Oberflächenmodifizierung von Isolatoren, wie folgt durch:

[0033] Der zu behandelnde Isolator bzw. Isolatorgrundkörper, vgl. auch die Figuren 1 bis 3, kann einer Vorreinigung unterzogen werden. Die Reinigung kann mechanisch und/oder chemisch erfolgen, beispielsweise durch Abbürsten, Neutralisation mit Säure oder Lauge bei einem pH-Wert von 0 bis 14 und gegebenenfalls anschließendem Spülen mit VE-Wasser oder Entfetten der Substratoberfläche mit einem entsprechenden Lösemittel. So kann man einen bereits gebrauchten oder auch neuen Isolator für die Behandlung vorbereiten. Man kann den Isolator, geeigneterweise einen ungebrauchten, aber auch ohne eine besondere Vorreinigung durchzuführen erfindungsgemäß behandeln. Das Beschichten des Isolators erfolgt in der Regel durch Tauchen, Besprühen, Bestreichen oder Einpolieren der besagten Zubereitung oder durch eine Kombination der genannten Beschichtungsmethoden.

[0034] Die Behandlungszeit liegt üblicherweise bei wenigen Sekunden bis zu ca. 1 Stunde, bevorzugt bei ca. 1 bis 20 Minuten, wobei die Dauer in einigen Fällen für die Homogenität der Beschichtung, in der Regel jedoch nicht für deren Dicke ausschlaggebend ist. An die Behandlung kann eine Trocknungszeit von 10 Sekunden bis 24 Stunden bei Temperaturen von 50 bis 350 °C angeschlossen werden. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei 100 bis 200 °C über eine Zeit von 10 bis 120 Minuten. Der Trocknungsvorgang kann an Luft, im Vakuum oder unter einem Schutzgas erfolgen, beispielsweise unter Argon oder Stickstoff.

[0035] Bei der Substratoberfläche des zu behandelnden Isolators bzw. Isolatorgrundkörpers kann es sich beispielsweise um Keramik, Glas, Emaille, Metalloxide oder Kunststoffe, d. h. organische Polymere, wie Gießharze unterschiedlicher chemischer Funktionen und Zusammensetzungen, z. B. Epoxidharz, oder Silikone, z. B. Silikonkautschuk, handeln.

[0036] Das in der eingesetzten Zubereitung vorliegende Metallsalz bewirkt in Verbindung mit der Mineralsäure die Anbindung und Kondensation des fluororganofunktionellen Silans bzw. Siloxans an den Isolator in überraschend guter, dauerhafter und somit vorteilhafter Weise.

[0037] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

[0038] Als Substrate werden Gießharzplatten, glasierte sowie unglasierte Porzellanprüfkörper eingesetzt. Die verwendeten Porzellane sind bei allen Substraten identisch. Als Glasuren werden eine graue und eine braune Glasur verwendet, die sich nur in den jeweils verwendeten Farbpigmenten unterscheiden. Die graue Glasur enthält neben SiO₂, Al₂O₃ und Flussmitteln als Farbpigmente Metalloxide des Kobalts. Die braune Glasur enthält neben SiO₂, Al₂O₃ und Flussmitteln als Farbpigmente Metalloxide von Eisen, Chrom und Magnesium. Es werden folgende Fluoralkylsilansysteme verwendet.

Zubereitung:

[0039] 5,0g DS F 8261 (Tridecafluor-1,1,2,2-Tetrahydrooctyltriethoxysilan), 5,0g H₂O, 1,0 g Salzsäure, 488,4 g Ethanol und 0,6 g Zinnchlorid werden 1 h lang in einer Glasflasche gerührt.

[0040] Somit beträgt die Zusammensetzung 1,0 Gew.-% DS F 8261, 1,0 Gew.-% H₂O, 0,2 Gew.-% Salzsäure, 0,12 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 97,68 Gew.-% Ethanol.

[0041] Die Lösung wird nach einer Reifezeit von 24 h eingesetzt.

Beschichtungsvorgang:

[0042] Die zuvor mit Isopropanol gereinigten und mit HCl neutralisierten sowie danach mit VE-Wasser ("voll entsalztes Wasser") gespülten Werkstücke werden 5 min in die Zubereitung eingetaucht, danach zum Abfließen der überschüssigen Lösung aufgestellt und anschließend bei 150°C über 1 h nachbehandelt. Bei den Gießharzplatten erfolgte die Nachbehandlung bei 100 °C über 1 h.

Prüfung der Hydrophobie:

[0043] Die hydrophoben Eigenschaften werden durch eine statische Randwinkelmessung (H₂O) gemäß DIN EN 828 überprüft.

Überprüfung der Wasserbeständigkeit:

[0044] Die beschichteten Prüfkörper werden für 5 h in VE-Wasser gekocht. Danach wird die Hydrophobie wiederum

EP 1 026 704 A2

durch eine statische Randwinkelmessung überprüft.

Ergebnisse:

5 **[0045]**

Gießharzplatte	stat. Randwinkel H ₂ O (°)	Nach 5 h Kochtest stat. Randwinkel H ₂ O (°)
behandelt	103	100
unbehandelt	98	-

10

Glasierter Porzellankörper	stat. Randwinkel H ₂ O (°)	Nach 5 h Kochtest stat. Randwinkel H ₂ O (°)
behandelt	92	105
unbehandelt	41	-

15

Unglasierter Porzellankörper	stat. Randwinkel H ₂ O (°)	Nach 5 h Kochtest stat. Randwinkel H ₂ O (°)
behandelt	120	118
unbehandelt	18	-

20

25 Vergleichsbeispiel

[0046] Vergleichende Zusammenstellung der mit ORMOCER beschichteten ("organic modified ceramics"), glasierten Porzellanprüfkörper nach 5-h-Kochwassertest:

30

Glasierter Porzellankörper	ORMOCERE (Typ)	stat. Randwinkel H ₂ O (°)	Nach 5 h Kochtest stat. Randwinkel H ₂ O (°)
behandelt	KOE	74	73
behandelt	ARA-1	86	69
unbehandelt	-	41	-

35

Beispiel 2

[0047] Prüfkörper im Langzeit-Bewitterungstest: Die Überprüfung der Randwinkel erfolgt monatlich. Die Porzellanprüfkörper werden jeden Monat vom Bewitterungsstand geholt, gereinigt und 30 Minuten lang bei 100°C getrocknet. Anschließend wird der statische Randwinkel (H₂O) gemessen.

45

Glasierter Porzellanprüfkörper	Statischer Randwinkel H ₂ O (°) (fortlaufender Monat nach Beschichtung)				
	1	2	3	4	5
1 Grau (behandelt)	95	95	80	87	91
2 Braun (behandelt)	94	103	93	89	92
3 Ormocere KOE (Vergleich)	73	83	85	82	76

50

55

5
10

Statischer Randwinkel H ₂ O (°) (fortlaufender Monat nach Beschichtung)					
Unglasierte Porzellanprüfkörper behandelt	1	2	3	4	5
	121	126	126	131	133

[0048] Die Ergebnisse zeigen die hervorragende Langzeitbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen im Bewitterungstest.

15

Beispiel 3

[0049] Es wird ein unbeschichteter, glasierter keramischer Langstabisolator vom Typ VKL 75 gemäß DIN 48 006 mit einer Länge von 75 cm, mit einem im Wesentlichen zylindrischen Strunk und mit 22 gleichbeabstandeten tellerförmigen Schirmrippen mit einem beschichteten, glasierten keramischen Langstabisolator vom gleichen Typ, jedoch mit 11 gleichbeabstandeten Schirmrippen verglichen.

20

[0050] Bei der Keramik der Isolatoren handelt es sich um ein Tonerdeporzellan vom Typ C120 gemäß DIN-EN 60 672. Porzellane oder Keramiken anderer Zusammensetzung machen dabei jedoch keinen Unterschied.

25

[0051] Der beschichtete Langstabisolator wurde durch Tauchen in eine Zubereitung, wie bereits in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

30

[0052] Das elektrische Isolationsvermögen der Isolatoren wird gemäß einer Regenprüfung nach IEC 60/1 (1998), Gerätevorschrift IEC 383-1 = VDE 0446, Teil 1, Mai 1997, geprüft. Hierbei werden die Isolatoren jeweils in einem geeigneten Raum aufgehängt und mit einem Regen vorgegebener Intensität unter einem vorgegebenen Winkel geregnet. Die Überschlagnspannungen werden aus einem Oszillogramm ermittelt. Es werden jeweils fünf Überschlagnversuche durchgeführt.

Ergebnis:

35

[0053] Die ermittelte Überschlagnspannung für den unbeschichteten Langstabisolator betrug 376 kV, die ermittelte Überschlagnspannung für den beschichteten Isolator betrug 405 kV. Dies bedeutet, dass der beschichtete Isolator trotz kleinerem Kriechweg (11 Schirmrippen) erst bei einer höheren Spannung einen Überschlag zeigte. Technisch bedeutet das Ergebnis einen Gewinn von 9,1 % an zu isolierender Spannung je mm Isolierlänge.

Beispiel 4

40

[0054] Es werden glasierte keramische Hochspannungsisolatoren vom Typ L50/5 gemäß DIN 48 006 mit einem Strunkdurchmesser von 60 mm und fünf gleichbeabstandeten Schirmrippen geprüft. Die Form der Anschlußkappen spielt dabei keine Rolle. Dieser Typ wird häufig als Bahnisolator eingesetzt. Die Keramik ist wiederum ein Tonerdeporzellan vom Typ C120.

45

[0055] Es wird ein beschichteter Hochspannungsisolator und ein unbeschichteter Hochspannungsisolator einer Salznebelprüfung in Anlehnung an IEC 507 (1991) und VDE 0448, Teil 1, 1994, unterzogen. Die Beschichtung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 angegeben aufgebracht. Die Ergebnisse werden verglichen.

50

[0056] Zur Vorbereitung werden die Hochspannungsisolatoren mit Trinatriumphosphat gewaschen. Anschließend werden die Hochspannungsisolatoren gemäß IEC 507 (1991) vorkonditioniert. Die vorkonditionierten Hochspannungsisolatoren werden einer Stehprüfung bei jeweils vorgegebener Salzmassenkonzentration in Luft unterzogen. Jede Prüfung dauert mindestens eine Stunde, vorausgesetzt, es findet kein Überschlag statt. Es wird bei einer Prüfspannung von 15 kV (Wechselspannung) jeweils die maximale Stehsalzmassenkonzentration gemäß IEC 507 (1991), Seite 19, ermittelt, d. h. die höchste Stehsalzmassenkonzentration, bei welcher der untersuchte Hochspannungsisolator bei drei Versuchen maximal einen Überschlag innerhalb der einstündigen Versuchsdauer zeigt.

55

Ergebnis:

[0057] Die ermittelte Stehsalzmassenkonzentration liegt bei dem beschichteten Hochspannungsisolator um eine

Salzstufe gemäß IEC 507 (1991) höher als bei dem unbeschichteten Hochspannungsisolator.

Beispiel 5

5 **[0058]** Die gemäß Beispiel 3 ausgebildeten Isolatoren werden einer Salznebelprüfung gemäß Beispiel 4 unterzogen. Es wird also ein 11-schirmiger, beschichteter Langstabisolator mit einem 22-schirmigen, unbeschichteten Langstabisolator verglichen.

Ergebnis:

10 **[0059]** Der 11-schirmige, beschichtete Langstabisolator zeigt denselben Stehsalzgehalt wie der 22-schirmige, unbeschichtete Langstabisolator. Dies bedeutet für die Praxis, dass durch die Beschichtung ein Kriechweg von mindestens 30 % eingespart werden kann.

15 **Legende zu den Figuren 1 bis 3:**

[0060] Die hier vorliegenden Abbildungen zeigen beispielhaft, aber nicht ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Isolatoren.

20 **[0061]** In Figur 1 ist ein als Hochspannungsisolator ausgebildeter Isolator 1 in teilweise aufgebrochener Darstellung gezeigt. Der Isolator 1 weist einen Isolatorgrundkörper 2 aus einer Keramik K sowie Anschlusskappen 4 zum Anschluss und/oder zur Führung von Strom führenden Leitungen auf. Der Grundkörper 2 ist als ein im Wesentlichen zylindrischer Strunk 5 mit einer Anzahl von darauf aufgebracht tellerförmigen Rippen 6 ausgebildet. Die Keramik K ist, hier nicht näher dargestellt, mit einer Glasur oberflächlich überzogen. Auf der Oberfläche der glasierten Keramik K des Isolatorgrundkörpers 2 ist eine Wasser und Öl abweisende erfindungsgemäße Beschichtung B durch Tauchen des Isolatorgrundkörpers 2 in eine Zubereitung, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgebracht.

25 **[0062]** In Figur 2 ist ebenfalls in teilweise aufgebrochener Darstellung ein erfindungsgemäß beschichteter, als Hochspannungsisolator ausgebildeter Isolator 7 gezeigt. Gegenüber dem Isolator 1 gemäß Figur 1 ist die Anzahl der Rippen 6 des Isolatorgrundkörpers 2 aus Keramik K reduziert. Die Länge der Isolatoren 7 und 1 ist hierbei identisch. Es sind jedoch lediglich zwei Rippen 6 vorhanden.

30 **[0063]** In Figur 3 ist ein als Hochspannungsisolator ausgebildeter Isolator 10 gezeigt, wobei gegenüber den Isolatoren 1 und 7 gemäß Figur 1 bzw. Figur 2 der Isolatorgrundkörper 2 aus Keramik K auf den Strunk 5 reduziert ist. Schirme zur Erhöhung der Kriechstrecke eines Ableitstroms zwischen den beiden Anschlusskappen 4 sind hier nicht vorgesehen. Da horizontale Flächen fehlen, ist der Isolator 10 zusätzlich gegen Staubablagerungen geschützt. Gegenüber den Isolatoren 1 und 7 ist der Isolator 10 wesentlich günstiger herzustellen, da das keramische Material K der Schirme 6 eingespart wird. Die Herstellungskosten für den Isolator 10 sind zudem wesentlich niedriger als für Isolatoren 1 und 7, da die aufwendige Formgebung für die Schirme 6 entfällt. Das teure Abdrehen der Schirme 6 aus dem noch ungebrannten, weichen Formkörper 2 entfällt.

40 **Patentansprüche**

1. Oberflächenmodifizierter Isolator (1, 7, 10) erhältlich durch Beschichten eines Isolatorgrundkörpers (2) mit einer Zubereitung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) enthält.
- 45 2. Isolator (1, 7, 10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung eine Mineralsäure aus der Reihe Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält.
- 50 3. Isolator (1, 7, 10) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung ein Löse- oder Dispergiermittel oder eine Mischung davon enthält.
- 55 4. Isolator (1, 7, 10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens ein Metallsalz aus der Reihe Chlorid, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat enthält.

EP 1 026 704 A2

5. Isolator (1, 7, 10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen Gehalt an Metallsalz von 0,01 bis 10 Gew.-% aufweist.
- 5 6. Isolator (1, 7, 10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen Gehalt an Mineralsäure von 0,001 bis 5 Gew.-% aufweist.
- 10 7. Isolator (1, 7, 10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung Organosilane und/oder Organosiloxane enthält, die neben Si-gebundenen hydrolysierbaren Gruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder gegebenenfalls nicht hydrolysierbaren Gruppen als fluororganofunktionelle Gruppe mindestens eine der Formel $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n$ - mit $m = 0$ bis 18 und $n = 0$ oder 2 tragen.
- 15 8. Isolator (1, 7, 10) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (B) 0,1 bis 1000 nm dick ist.
- 20 9. Isolator (1, 7, 10) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolatorgrundkörper (2) aus Keramik (K), Glas, Emaille, Metalloxid oder Kunststoff besteht.
- 25 10. Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche eines Isolators (1, 7, 10), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zubereitung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II) Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) enthält, auf einen Isolatorgrundkörper (2) des Isolators (1, 7, 10) aufbringt und gegebenenfalls thermisch nachbehandelt.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zubereitung durch Tauchen, Sprühen, Anstreichen oder Polieren auf den Isolatorgrundkörper (2) aufbringt.
- 35 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach Aufbringen der Zubereitung eine Wärmebehandlung folgt.
- 40 13. Verwendung einer Zubereitung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV) Eisen(III) oder Titan(III) enthält, für die Beschichtung (B) eines Isolators (1, 7, 10).
- 45
- 50
- 55

