

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

72718

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 21c,2/14

Zgłoszono: 24.10.1969 (P. 136481)

Pierwszeństwo: 30.10.1968 Republika  
Federalna  
Niemiec

MKP H01b 3/30

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1974



Twórcy wynalazku: Klaus Bederke, Horst Michaelis

Uprawniony z patentu: Dr. Kurt Herberts und Co. vorm. Otto Louis  
Herberts, Wuppertal-Barmen (Republika Federalna Niemiec)

## Środek do impregnowania uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do impregnowania uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych oraz sposób wytwarzania tego środka.

Impregnowanie uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych, a zwłaszcza tworników silników elektrycznych, ma duże znaczenie w technice. Żywice stosowane do tego celu powinny spełniać szereg warunków, a mianowicie powinny być odporne na działanie ciepła i wykazywać nieznaczne tylko straty na wadze przy trwałym wystawieniu na działanie ciepła, nie powinny kurczyć się, a przy tym powinny mieć dobre wartości elektryczne.

Dotychczas do wytwarzania impregnowanych lub wsypywanych uzwojeń elektrycznych stosuje się mieszane polimery, wytwarzane w ten sposób, że mieszane estery trójkwasowych lub wielokwasowych alkoholi, w których co najmniej jedna grupa wodorotlenowa jest zestryfikowana nienasyconym kwasem dwukarboksylowym, a pozostałe grupy hydroksylowe są zestryfikowane nasyconymi lub nienasyconymi kwasami dwukarboksylowymi, przy czym wolne grupy karboksylowe w połowicznie zestryfikowanych w ten sposób kwasach dwukarboksylowych są w znacznej mierze zestryfikowane za pomocą jednozasadowych alkoholi, poddaje się polimeryzacji z monomerycznymi związkami winylowymi i/lub allilowymi, prowadząc proces polimeryzacji w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatorów i/lub przyspieszaczy. Jako jed-

2

nowartościowe alkohole do wytwarzania tych mieszanych estrów stosuje się alkohole alifatyczne, aromatyczne i alicykliczne, takie jak alkohol nonylowy, benzylowy lub cykloheksanol (wyłożone opisy patentowe Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 049 101 i 1 138 540).

Żywice te nie spełniają jednak w dostatecznej mierze podanych wyżej warunków, a przede wszystkim mają zbyt małą odporność na trwałe działanie ciepła i przy dłuższym wystawieniu impregnowanych nimi uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych na działanie podwyższonej temperatury wykazują znaczne straty na wadze. Straty te są często tak duże, że wymienione wyżej żywice faktycznie nie nadają się do stosowania jako środki do impregnowania uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że opisanych wyżej wad znanych żywic do impregnowania uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych unika się, jeżeli do impregnowania stosuje się mieszaninę składającą się z mieszanych estrów o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza jedną z grup o wzorze 2, 3 lub 4, a n oznacza liczbę równą liczbie wolnych wartościowości w grupie A i z monomerycznych związków winylowych i/lub allilowych, które mają zdolności kopolimeryzowania i wiązania się z estrami o wzorze 1. Do impregnowania uzwojeń mieszaniny takie stosuje się jako żywice do nasycania lub żywice wsypywane, przy

czym do mieszanin tych stosuje się dodatek katalizatorów i/lub przyspieszaczy i ewentualnie znanych wypełniaczy. Uzwojenia impregnowane za pomocą tych mieszanin wykazują bardzo niewielką stratę na wadze przy trwałym wystawieniu na działanie ciepła, jak również odpowiadają wszystkim innym wymaganiom, opisanym wyżej. Zgodnie z wynalazkiem, mieszaniną taką nasycy się uzwojenie i następnie ogrzewa w celu utwardzenia żywicy.

Estry o wzorze 1 są związkami nowymi i zgodnie z wynalazkiem wytwarza się je w ten sposób, że 1 mol związku o wzorze 5, w którym A i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z n molami związku o wzorze 6 lub bezwodnika tego związku i z n molami związku o wzorze 7, prowadząc tę reakcję w obecności przenośnika w temperaturze wyższej od temperatury około 150°C. Estry te mają bardzo mały ciężar cząsteczkowy i niewielką lepkość właściwą, a dzięki korzystnej budowie przestrzennej i położeniu czynnych wiązań podwójnych kwasu maleinowego lub fumarowego są łatwo zwilżane przez monomeryczne związki winylowe i/lub allilowe i reagują z nimi. Zawarty w tych estrach jednozasadowy alkohol wielopierścieniowy, mający grupy alicykliczne, sprawia, że produkty końcowe mają bardzo znaczną stałość wagi przy trwałych obciążeniach cieplnych, a kurczliwość utwardzonych żywic jest niewielka.

Mieszane estry o wzorze 1 wytwarza się w ten sposób, że związki o wzorach 5, 6 i 7 ogrzewa się w obecności środka przenoszącego w temperaturze wyższej od temperatury 150°C. Można ogrzewać mieszaninę wszystkich tych związków, ale korzystnie jest prowadzić reakcję stopniowo, a mianowicie estryfikować najpierw kwas dwukarboksylowy o wzorze 6 jednozasadowym alkoholem o wzorze 7, a następnie estryfikować alkoholem wielozasadowym o wzorze 5. Estryfikację można też prowadzić najpierw za pomocą alkoholu wielozasadowego, a następnie jednozasadowego. Nie należy ogrzewać do temperatury wyższej od temperatury rozkładu reagentów, a korzystnie prowadzi się proces w temperaturze 170—175°C.

Impregnowanie uzwojeń izolowanych przewodów elektrycznych prowadzi się w ten sposób, że uzwojenia nasycy się posypuje mieszaniną estrów o wzorze 1 z omówionymi wyżej monomerycznymi związkami, przy czym mieszanina ta zawiera znane katalizatory i/lub przyspieszacze. Jako katalizatory stosuje się na przykład nadtleńek benzoilu, nadbenzoesan butylu lub nadoktoesan butylu, a jako przyspieszacze — na przykład naftenian kobaltu, oktoesan kobaltu lub związki wanadowe. Mieszaniny te mogą też zawierać znane wypełniacze, jak również pigmenty i barwniki do barwienia mieszanin i gotowych produktów. Jako wypełniacze stosuje się na przykład silnie rozdrobniony dwutlenek krzemu, siarczan barowy itp. Jako wypełniacze można też stosować niewielkie ilości innych żywic, które mogą być używane razem z żywicami według wynalazku, ale na ogół nie jest to wskazane, aby nie pogarszać właściwości żywic według wynalazku.

Nasycone uzwojenia ogrzewa się do takiej temperatury, w której zachodzi utwardzanie żywicy, to znaczy kopolimeryzacja estrów o wzorze 1 i związków monomerycznych. Temperatura ta zależy od rodzaju reagentów, rodzaju i ilości katalizatorów i/lub przyspieszaczy. Ogólnie biorąc stosuje się temperatury wyższe niż 50°C, a niższe od tej temperatury, w której mogłyby wystąpić niepożądane zabarwienie produktu lub szkodliwe zmiany w jego siatce budowy. Należy przeto unikać temperatury powyżej 150°C. Temperatura niższa niż około 50°C jest zbyt niska, ponieważ otrzymane żywice powinny być trwałe w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej, to znaczy nie powinny w nich zachodzić żadne reakcje. Katalizatory i/lub przyspieszacze powinny być tak dobierane, aby nie powodowały wstępnego utwardzania już w temperaturze niższej od około 50°C.

Grupy oznaczone wzorami 2, 3 i 4 stanowią reszty gliceryny, trójmetylopropanu lub pentaerytrytu. Zawarta w związku o wzorze 1 reszta kwasu dwukarboksylowego jest resztą kwasu maleinowego, przy czym korzystnie jest stosować jako produkt wyjściowy bezwodnik kwasu maleinowego, gdyż reaguje on w łagodniejszych warunkach.

Pozycja grupy wodorotlenowej w jednozasadowych alkoholach o wzorze 7 nie ma decydującego znaczenia. Można też stosować mieszaniny związków o wzorze 7, w których grupa wodorotlenowa jest związana z alicyklicznym pierścieniem w różnych pozycjach. Związki te są związkami znanymi, a ich sposoby wytwarzania są opisane na przykład w J. Amer. Chem. Soc. 40, 1955, (1918). Pomimo dość skomplikowanej budowy są to związki łatwo dostępne.

Środki według wynalazku stosuje się w praktyce szczególnie łatwo w postaci mieszanin gotowych do nasycania lub wsypywania. Można jednak przygotować te środki w postaci preparatów, do których krótko przed użyciem dodaje się dodatkowo katalizatory i/lub przyspieszacze, aby uzyskać przyspieszone utwardzanie. Taki sposób postępowania jest znany. Poza tym proces utwardzania można też przyspieszać przez napromieniowanie promieniami bogatymi w energię, takimi jak promieniowanie elektronowe lub promieniowanie gamma.

Jako ulegające polimeryzacji monomeryczne związki winylowe i/lub allilowe stosuje się na przykład styren, dwuwinylobenzen, winylotoluen, estry kwasu akrylowego i/lub metakrylowego.

Przykład I. A. Wytwarzanie estru mieszanego. 3 mole 4-hydroksytrójcyklodecenu-8-(5, 2, 1, 0<sup>2,4</sup>) i 3 mole bezwodnika kwasu maleinowego miesza się w atmosferze dwutlenku węgla w ciągu 1 godziny w temperaturze 120°C. Do otrzymanego estru dodaje się 1 mol gliceryny z dodatkiem kwasu i prowadzi azeotropowo estryfikację w temperaturze 170—175°C aż do otrzymania liczby kwasowej 30. Po przedestylowaniu mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 165°C i ochłodzeniu produkt stabilizuje się przez dodanie 0,01% hydrochinonu. B. Utwardzanie. 40 g otrzymanego estru mieszanego rozpuszcza się w 22 g styrenu, miesza dokładnie z 28 g dwutlenku tytanu i w

razie potrzeby dodaje styrenu aż do otrzymania lepkości wypływowej mieszaniny (AK<sub>4</sub>) wynoszącej 90 sekund. Mieszaniną tą nasycą się cewkę elektryczną i ogrzewa ją następnie w temperaturze 130°C w ciągu 3 godzin. W celu oznaczenia straty na wadze, 5 g tej mieszaniny odlewa się w formie o wymiarach 45 mm×45 mm, utwardza w ciągu 3 godzin w temperaturze 130°C i następnie poddaje procesowi starzenia w ciągu 24 godzin w temperaturze 250°C. Wyniki tej próby, jak również wyniki drugiej próby i prób porównawczych, podano w niżej zamieszczonej tablicy.

Przykład II. A. Wytwarzanie mieszanego estru. 4 mole 4-hydroksytrójcyklodecenu-8-(5, 2, 1, 0<sup>2</sup>,<sup>6</sup>) i 4 mole bezwodnika kwasu maleinowego umieszcza się w atmosferze dwutlenku węgla w temperaturze 120°C w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się 1 mol pentaerytrytu i proces prowadzi dalej w sposób opisany w przykładzie Ia. B. Utwardzanie. Otrzymany ester utwardza się w sposób opisany w przykładzie I b.

W celu uzyskania wyników porównawczych przeprowadzono trzy niżej opisane próby A, B i C.

Próba A. a) 3 mole dekanolu i 3 mole bezwodnika kwasu maleinowego miesza się w atmosferze dwutlenku węgla w temperaturze 120°C w ciągu 1 godziny i otrzymany ester traktuje dalej w sposób opisany w przykładzie Ia.

b) Proces utwardzania otrzymanego estru prowadzi się metodą opisaną w przykładzie Ib.

Próba B. a) 3 mole alkoholu benzyłowego i 3 mole bezwodnika kwasu maleinowego miesza się w atmosferze dwutlenku węgla w ciągu 1 godziny w temperaturze 120°C i prowadzi dalej estryfikację w sposób opisany w przykładzie Ia. b) Otrzymany ester utwardza się w sposób podany w przykładzie Ib.

Próba C. a) 3 mole cykloheksanolu i 3 mole bezwodnika kwasu maleinowego poddaje się reakcji w warunkach podanych w przykładzie Ia. b) otrzymany ester utwardza się metodą opisaną w przykładzie Ib.

Straty na wadze próbek odlanych z produktów otrzymanych w sposób opisany w przykładzie I i II oraz w próbach porównawczych A, B i C oznacza się przez ważenie próbek po procesie utwardzania w ciągu 3 godzin w temperaturze 130°C i po procesie starzenia w ciągu 24 godzin

w temperaturze 250°C. Straty na wadze, wyrażone w procentach wagowych, są podane w następującej tablicy.

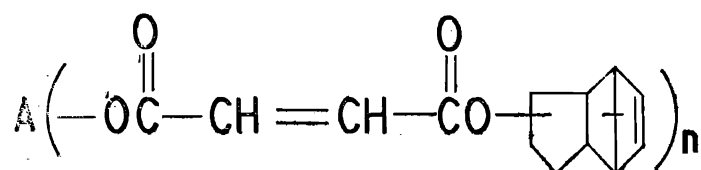
Tablica

| Próbka żywicy       | Strata podczas utwardzania | Strata podczas starzenia |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| Przykład I          | 3,14                       | 4,9                      |
| Przykład II         | 3,20                       | 4,5                      |
| Próba porównawcza A | 5,45                       | 28,8                     |
| Próba porównawcza B | 3,92                       | 25,4                     |
| Próba porównawcza C | 3,55                       | 21,2                     |

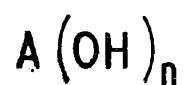
## Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do impregnowania uzwojeń izolacyjnych przewodów elektrycznych przez nasycanie ich tym środkiem i następnie ogrzewanie w celu utwardzenia zawartej w nim żywicy, składającej się ze związków zdolnych do kopolimeryzacji, katalizatorów i/lub przyspieszaczy oraz ewentualnie wypełniaczy, **znamienny tym**, że jako związki zdolne do kopolimeryzacji zawiera mieszaninę, składającą się z jednego lub kilku mieszanin estrów o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza jedną z grup o wzorze 2, 3 lub 4, a n oznacza liczbę równą liczbie wolnych wartościowości w grupie A i z jednego lub kilku monomerycznych związków winylowych i/lub alilowych, które mają zdolność kopolimeryzowania i wiązania się z estrami o wzorze 1.

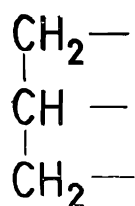
2. Sposób wytwarzania środka według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1 mol związku o ogólnym wzorze 5, w którym A i n mają znaczenie podane w zastrz. 1, poddaje się reakcji z n molami związku o wzorze 6 lub bezwodnika tego związku, w obecności przenośnika w temperaturze wyższej od temperatury około 150°C, po czym otrzymany ester miesza się o wzorze 1, w którym A i n mają wyżej podane znaczenie miesza się z monomerycznymi związkami winylowymi i/lub alilowymi, z dodatkiem katalizatorów i/lub przyspieszaczy i ewentualnie wypełniaczy.



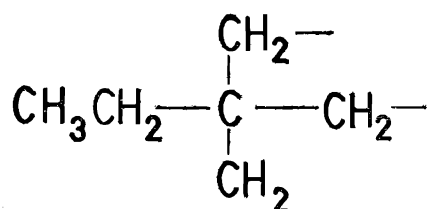
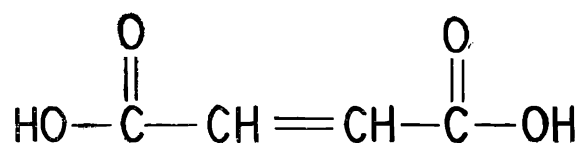
Wzór 1



Wzór 5

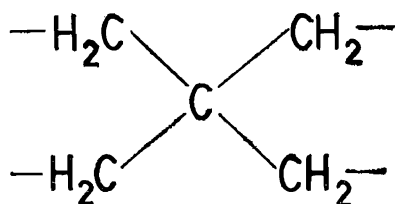
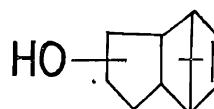


Wzór 2



Wzór 3

Wzór 6



Wzór 4

Wzór 7