



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 63/00
C 08 K 5/09
C 08 G 59/42
H 01 B 3/40



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

618 454

⑳ Gesuchsnummer: 1606/75

㉔ Anmeldungsdatum: 11.02.1975

㉓ Priorität(en): 11.02.1974 US 441605

㉔ Patent erteilt: 31.07.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

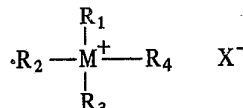
㉗ Inhaber:
Westinghouse Electric Corporation,
Pittsburgh/PA (US)

㉗ Erfinder:
James David Blackhall Smith, Turtle Creek/PA
(US)
Robert Newell Kauffman, Monroeville/PA (US)

㉗ Vertreter:
A. Braun, Basel

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Harzmasse für die Isolierung elektrischer Teile.

⑤⑦ Die Harzmasse, die durch Mischen der nachfolgenden Bestandteile in den angegebenen Mengen erhalten wird, enthält 100 Gew.-Teile eines Epoxyharzes mit mehr als einer 1,2-Epoxygruppe pro Molekül, 55 bis 165 Gew.-Teile eines Polycarbonsäureanhydrids als Härtungsmittel, 1 bis 20 Gew.-Teile Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure oder Heptansäure als Stabilisator zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit und als latenten Katalysator 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile Amin oder Imidazol oder 0,02 bis 0,70 Gew.-Teile quartäres organisches Oniumsalz der Formel:

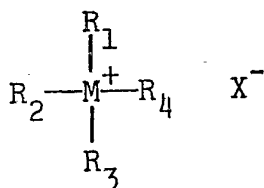


worin M, R₁, R₂, R₃, R₄ und X die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Die Masse eignet sich für das Isolieren von elektrischen Teilen. Sie hat eine verbesserte Lagerbeständigkeit und trotzdem eine genügend kurze Gelzeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Harzmasse für die Isolierung elektrischer Teile, bei dem man ein Epoxyharz, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure als Härtungsmittel, einen Stabilisator zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit und einen latenten Katalysator mischt, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz mehr als eine 1,2-Epoxygruppe pro Molekül enthält und in einer Menge von 100 Gew.-Teilen verwendet wird, das Härtungsmittel in einer Menge von 55 bis 165 Gew.-Teilen verwendet wird, der Stabilisator Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure oder Heptansäure ist und in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-Teilen verwendet wird und als latenter Katalysator 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile Amin oder Imidazol oder 0,02 bis 0,70 Gew.-Teile eines quartären organischen Onium-Salzes der Formel:



worin M Stickstoff oder Phosphor bedeutet, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen darstellen und X^- ein Halogenid-, Propionat-, Acetat-, Butyrat-, Isobutyryl- oder Dimethylphosphatanion ist, verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Epoxyharz ein Bisphenol A-Epoxyharz und/oder ein Novolak-Epoxyharz verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bisphenol A-Epoxyharz mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 130 bis 1200 und/oder ein Novolak-Epoxyharz mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 100 bis 500 verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man der Masse ferner bis zu 200 Gew.-Teile Füllstoffpartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10 bis 300 μm zusetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Epoxyharz verwendet, das bis zu 70 Gew.-Teile reaktiven Epoxyverdünner enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktiven Epoxyverdünner 20 bis 50 Gew.-Teile Neopentylglykoldiglycidyläther und/oder Vinylcyclohexendioxid und/oder Endodicyclopentadiendioxid und/oder Octylenoxid und/oder Phenylglycidyläther und/oder Butylglycidyläther und/oder Alkylglycidyläther, deren Alkylgruppe 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säureanhydridhärter Hexahydrophthalsäureanhydrid und/oder 1-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und/oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid und/oder 1-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäureanhydrid und/oder endo-cis-Bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und/oder Methylbicyclo-[2,2,1]-hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid und/oder Pyromellitsäuredianhydrid und/oder Polyazelaissäurepolyanhydrid und/oder Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid verwendet.

8. Verwendung einer nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Harzmasse als Isolierungsmaterial für elektrische Teile.

9. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 2 hergestellten Harzmasse.

10. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 3 hergestellten Harzmasse.

11. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 4 hergestellten Harzmasse.

12. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 5 hergestellten Harzmasse.

13. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 6 hergestellten Harzmasse.

14. Verwendung nach Anspruch 8 einer nach dem Verfahren nach Anspruch 7 hergestellten Harzmasse.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Harzmasse für die Isolierung elektrischer Teile.

Um die Hochtemperaturbeständigkeit gegenüber amingehärteten Epoxyharzsystemen zu verbessern und bessere physikalische und elektrische Eigenschaften zu erzielen, ist es bei der Epoxyharzverarbeitung allgemein üblich, für Epoxyharze Anhydridhärter zu verwenden. Die meisten Anhydridformulierungen erfordern eine Härtung bei erhöhter Temperatur, und für die meisten kommerziellen Anwendungen ist es notwendig, in irgendeiner Form einen Katalysator zuzusetzen, um die Aushärtgeschwindigkeit zu erhöhen. Der Katalysator ist vorzugsweise ein latenter Katalysator, der zwar zu einer raschen Aushärtung des Epoxyharzes bei etwa 135 bis 180° C führt, die Lagerbeständigkeit des Harzes aber nicht beeinträchtigt. In der Praxis soll die Viskosität des Harzes nach einem bis mehreren Monaten nicht über etwa 1000 cP bei Raumtemperatur steigen.

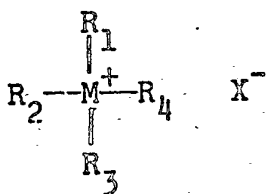
Auf kommerzieller Ebene sind in den letzten Jahren mehrere latente Katalysatoren, wie Benzyltrimethylamin, Methylimidazol, Stannooctoat, Benzyltrimethylanilin, «extra-coordinate»-Siliconate, Triäthanolaminborat, Triäthanolamintitanat sowie verschiedene weitere Metallchelate eingesetzt worden. Katalysatoren dieser Art ergeben sehr kurze Gelzeiten und eignen sich besonders für Einbettungsmassen, in denen weniger reaktive Epoxyharze, wie aliphatische Epoxide, verwendet werden. Zu einer weiteren Gruppe von Katalysatoren, die sich mehr für Imprägnierlacke aus Bisphenol A- oder Novolak-Epoxiden eignen, gehören beispielsweise quartäre Ammoniumhalogenide, wie etwa Benzyltrimethylammoniumchlorid. Die US-PS 3 547 885 beschreibt Tetraphosphoniumhalogenid-Katalysatoren als verbesserte latente Katalysatoren für mittels aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäure gehärtete Epoxyharzsysteme, während die US-PS 3 784 583 quartäre organische Phosphoniumpropionate, -acetate, -butyrate, -isobutyrate und -dimethylphosphate als besonders wirksame latente Katalysatoren für anhydridgehärtete Epoxyharzsysteme offenbart.

Alle diese latenten Katalysatoren gewährleisten zwar gute Gelzeiten, lassen aber hinsichtlich der Lagerbeständigkeit für das Epoxyharz/Anhydridsystem noch viel zu wünschen übrig.

Aufgabe der Erfindung ist daher, einen nichtkatalytischen chemischen Stabilisator aufzuzeigen, der durch Vermischen mit einem latent katalysierten Epoxyharz/Anhydridsystem die Topfzeit des Systems verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Harzmasse für die Isolierung elektrischer Teile, bei dem man ein Epoxyharz, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure als Härtungsmittel, einen Stabilisator zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit und einen latenten Katalysator mischt, ist dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz mehr als eine 1,2-Epoxygruppe pro Molekül enthält und in einer Menge von 100 Gew.-Teilen verwendet wird, das Härtungsmittel in einer Menge von 55 bis 165 Gew.-Teilen verwendet wird, der Stabilisator Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure oder Heptansäure ist und in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-Teilen verwendet wird und als latenter Katalysator 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile Amin oder Imidazol oder

0,02 bis 0,70 Gew.-Teile eines quartären organischen Onium-Salzes der Formel:



worin M Stickstoff oder Phosphor bedeutet, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen darstellen und X^- ein Halogenid-, Propionat-, Acetat-, Butyrat-, Isobutytrat- oder Dimethylphosphat-anion ist, verwendet werden.

Durch die Verwendung der genannten Menge der genannten Carbonsäuren als chemische Stabilisatoren liessen sich sehr gute Eigenschaften hinsichtlich Lagerbeständigkeit bei Umgebungstemperatur erzielen, und infolgedessen sind unter Verwendung dieser Stabilisatoren Einkomponenten-Harzformulierungen mit langer Lebensdauer erhältlich. Die Gelzeiten werden in wirksamer Weise kurz gehalten, und elektrische Messungen des ausgehärteten Systems zeigen bei Temperaturen von 125° C relativ niedrige Dielektrizitätskonstanten und Leistungsfaktoren.

Die quaternären Ammonium- und Phosphoniumsalze der angegebenen Formel sind besonders wirksame latente Katalysatoren für die Anhydridhärtung von Epoxysiessharzen für die Isolierung elektrischer Bauteile. Der Ausdruck «latenter Katalysator» soll bekanntlich die Fähigkeit einer Verbindung andeuten, die Härtungsgeschwindigkeiten bei Temperaturen über 100° C zu erhöhen, während bei Raumtemperatur nur eine minimale Härtung auftritt.

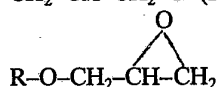
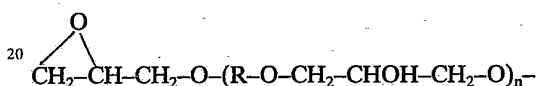
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind Alkyl- und/oder Arylgruppen, vorzugsweise mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, X^- bedeutet vorzugsweise Cl^- , Br^- oder J^- , steht aber auch für ein Propionat-, Acetat-, Butyrat-, Isobutytrat- oder Dimethylphosphat-anion.

Um einen guten Kompromiss zwischen Härtingszeit einerseits und elektrischen und mechanischen Eigenschaften andererseits zu erzielen, wird ein Gewichtsverhältnis Epoxiharz: Härtungsmittel: quartäres organisches Oniumsalz von 100:55 bis 165:0,05 bis 0,30 bevorzugt. Einige Beispiele von geeigneten quartären organischen Oniumsalzen, die allein oder im Gemisch Verwendung finden können, sind u.a. Benzyltrimethylammoniumjodid, Benzyltriäthylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Triphenyläthylphosphoniumjodid, Tetrabutylphosphoniumacetat, Methyltrioctylphosphoniumdimethylphosphat und Methyltriphenylphosphoniumdimethylphosphat.

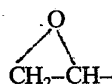
Auch Amine oder Imidazole werden erfindungsgemäss als latente Katalysatoren verwendet. Besonders wirksame Amine und Imidazole sind beispielsweise N,N-Benzoldimethylamin, N,N-Benzoldiäthylamin, Triäthanolamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylaminopropylamin, Pyridin, Piperidin, Triäthanolaminborat (Aminkomplex), Trisdimethylaminomethylphenol (aminosubstituiertes Phenol), 2-Methylimidazol, 2-Äthyl-4-methylimidazol und 1-Methylimidazol. Diese Katalysatoren sind nicht in dem Masse latent wie die obigen Oniumsalze und müssen, wie gesagt, für eine wirksame Härtung bei niedrigeren Konzentrationen von 0,05 bis 0,3 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Epoxiharz verwendet werden. Diese Katalysatoren sind besonders wirksam in Verbindung mit weniger reaktiven Epoxiharzen, wie aliphatischen Epoxiden, für Giessmassen für elektrische Transformatorspulen, wo die Frage der Vis-

kosität nicht so kritisch wie bei Imprägnierlacken ist. Ein auf aliphatischem Epoxiharz aufbauendes System könnte eine sehr billige Einbettungsmasse ergeben, da diese bei Mischungen mit einem Füllstoff, wie Sand, gute Durchdringungseigenschaften hätte.

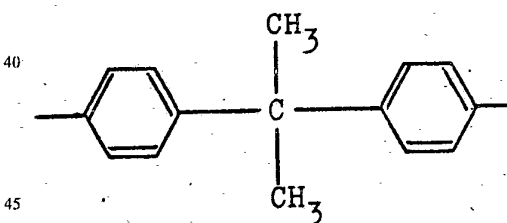
Glycidylpolyäther eines zweiwertigen Phenols, die im erfindungsgemässen Verfahren als Epoxiharze verwendet werden können, lassen sich durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit einem zweiwertigen Phenol in einem alkalischen Medium bei etwa 50° C herstellen, wobei mehr als 1 (z.B. 2 oder mehr) Mol Epichlorhydrin je Mol zweiwertiges Phenol verwendet werden. Es wird in der Regel mehrere Stunden lang erhitzt, um die Reaktion zu bewirken, und das Produkt dann durch Waschen von Salz und Base befreit. Das Produkt ist keine einzelne einfache Verbindung, sondern im allgemeinen ein kompliziertes Gemisch aus Glycidylpolyäthern, wobei jedoch das Hauptprodukt durch die Formel:



worin n eine ganze Zahl der Reihe 0, 1, 2, 3 ... ist und R den zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest des zweiwertigen Phenols darstellt, wiedergegeben werden kann. Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Glycidylpolyäther eines zweiwertigen Phenols enthalten mehr als eine, aber nicht mehr als zwei 1,2-Epoxygruppen der Formel:



pro Molekül. Vorzugsweise bedeutet R einen Rest der Formel:



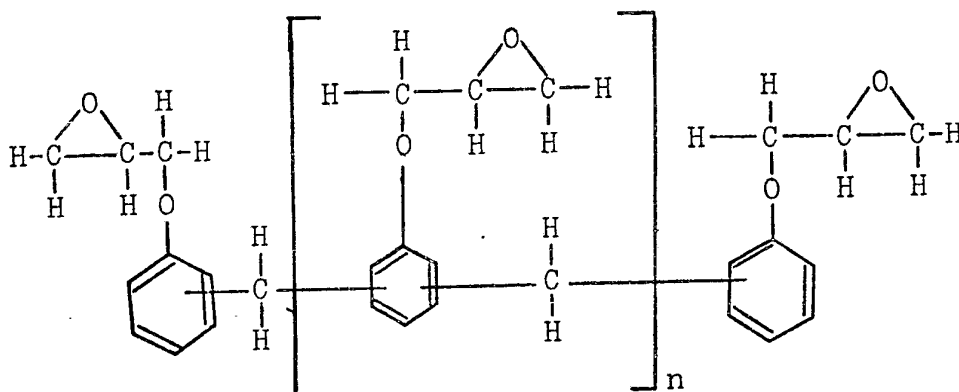
Solche Glycidylpolyäther werden allgemein als Bisphenol A-Epoxiharze bezeichnet. Bisphenol A (p,p-Dihydroxydiphenyldimethylmethan) ist das zur Herstellung dieser Epoxide verwendete zweiwertige Phenol.

Typische Bisphenol A-Epoxiharze sind ohne weiteres in kommerziellen Mengen erhältlich; für eine vollständige Beschreibung ihrer Synthese wird auf «Handbook of Epoxy Resins» von Lee und Neville oder aber die US-PS Nr. 2 324 483, 2 444 333, 2 500 600, 2 511 913, 2 558 949, 2 582 985, 2 615 007 und 2 633 458 verwiesen. Weitere für das erfindungsgemässe Verfahren anstelle der Bisphenol A-Epoxiharze bzw. im Gemisch damit verwendbare Epoxiharze sind aliphatische Epoxiharze, cycloaliphatische Epoxiharze und Polyglycidyläther eines Novolakharzes. Für eine vollständige Beschreibung dieser letztgenannten Epoxiharze sei auf «Plastic Materials», Kapitel 22, von J.A. Brydson verwiesen.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Polyglycidyläther eines Novolakharzes können hergestellt werden, indem ein Epihalogenhydrin mit Phenolformaldehydkondensaten umgesetzt wird. Während die Harze auf Basis Bisphenol A

maximal zwei Epoxygruppen pro Molekül enthalten, können die Epoxy-Novolakharze sieben oder mehr Epoxygruppen je Molekül enthalten. Ausser Phenol können alkylsubstituierte Phenole, wie o-Kresol, als Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Novolakharzes verwendet werden.

Das Reaktionsprodukt ist allgemein eine massive oxydationsbeständige aromatische Verbindung, die beispielsweise die folgende Formel hat:



worin n eine ganze Zahl der Reihen 0, 1, 2, 3 etc. ist.

Zwar werden Novolakharze aus Formaldehyd für die Erfindung im allgemeinen bevorzugt, jedoch können auch Novolakharze aus beliebigen anderen Aldehyden, wie beispielsweise Acetaldehyd, Chloral, Butyraldehyd oder Furfuraldehyd, eingesetzt werden. Die obige Formel zeigt ein vollständig epoxydiertes Novolakharz, jedoch können für die Erfindung auch andere Novolakharze eingesetzt werden, die nur teilweise epoxydiert sind.

Die Epoxyharze lassen sich durch ihr Epoxyäquivalentgewicht kennzeichnen, d.h. das mittlere Molekulargewicht des speziellen Harzes, geteilt durch die mittlere Anzahl Epoxyeinheiten pro Molekül. Vorzugsweise haben die Bisphenol A-Epoxyharze ein Epoxyäquivalentgewicht von 130 bis 1200 und die Novolak-Epoxyharze ein Epoxyäquivalentgewicht von 100 bis 500. Innerhalb dieses Bereiches wird ein Epoxyäquivalentgewicht von 150 bis 800 für die Bisphenol A-Epoxyharze und von 125 bis 350 für die Novolak-Epoxyharze bevorzugt. Diese beiden Arten von Epoxyharzen können allein oder in Gemischen im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden. Für das erfindungsgemässe Verfahren besonders geeignete Nichtglycidyläther-Epoxyharze haben ein Epoxyäquivalentgewicht von 75 bis 250 für den cycloaliphatischen Typ und von 75 bis 600 für den acyclischen aliphatischen Typ.

Als Härtungsmittel werden im erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise die herkömmlichen mono- und polyfunktionellen Anhydride von Polycarbonsäuren verwendet. Typische monofunktionelle Anhydride sind Hexahydrophthalsäureanhydrid, 1-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 1-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, endo- cis-Bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Methylbicyclo-[2.2.1]-hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Verwendbare polyfunktionelle Anhydride sind u.a. Pyromellitsäuredianhydrid, Polyazelaissäurepolyanhydrid, das Reaktionsprodukt von Trimellitsäureanhydrid und einem Glykol und Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid. Diese Anhydride können einzeln oder im Gemisch miteinander verwendet werden. Der gesamte Anhydridgehalt des Epoxyharz-Anhydridgemisches liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5 Anhydridäquivalenten pro Epoxyäquivalent.

Die unmodifizierten Epoxidharze können aus verschiedenen Gründen als mit bestimmten Nachteilen behaftet angesehen werden. Zu diesen Nachteilen gehören hohe Viskosität, hoher Preis und ein zu starkes Festgelegtsein auf spezielle Anwendungszwecke. Diese Harze werden daher häufig durch Einarbeiten von Verdünnern, Weichmachern und Füllstoffen modifi-

ziert. Reaktive Epoxyverdünner können besonders brauchbar sein und in Mengen von bis zu 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-Teilen, verwendet werden, um die Viskosität des Gemisches zu verringern, d.h. ein bevorzugtes Gemisch enthält beispielsweise 70 Gew.-Teile Bisphenol A-Epoxyharz, 30 Gew.-Teile Neopentylglykoldiglycidyläther als aliphatischen Epoxyverdünner und 4 Gew.-Teile als chemischer Stabilisator wirkende Essigsäure, zusammen mit den wirksamen Mengen an Härtungsmittel und latentem Katalysator. Als reaktive Epoxyverdünner können z.B. Phenylglycidyläther, Butylglycidyläther, andere Alkylglycidyläther, deren Alkylgruppe 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, Vinylcyclohexendioxid, Endodicyclopentadiendioxid, Octylenoxid und vorzugsweise 1,4-Butandiol diglycidyläther oder Neopentylglykoldiglycidyläther verwendet werden.

Aus epoxydierten natürlichen Ölen bestehende Streckmittel, wie epoxydierte Leinsamen- oder Sojabohnenöle, Octylepoxytallat, und reaktive Weichmacher, wie die herkömmlichen Phthalate und Phosphate, können ebenfalls in kleinen Mengen von bis zu etwa 40 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Epoxyharz verwendet werden, um die Flexibilität zu erhöhen. Thixotrope Mittel, wie SiO_2 in Gelform, und Pigmente, wie TiO_2 , können verwendet werden, um die Verflüssigung der Masse zu unterstützen oder die Farbtöne der gehärteten Harze zu verbessern. Ähnlich können verschiedene Füllstoffe, wie Siliziumdioxid, Quarz, Berylliumaluminiumsilicat, Lithiumaluminiumsilicat und Gemische davon, mit durchschnittlichen Partikelgrössen zwischen 10 und 300 μm in einem Verhältnis von bis zu 200 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Epoxyharz verwendet werden, um die elektrischen Eigenschaften des Harzmaterials zu verbessern.

Chemische Stabilisatoren, die die Lagerbeständigkeit der oben beschriebenen Epoxyharz-Härtungsmittel-Systeme mit latentem Katalysator beträchtlich zu erhöhen vermögen, sind die oben genannten Carbonsäuren, wenn sie in den oben genannten Gewichtsverhältnissen zugesetzt werden. Es handelt sich dabei um Essigsäure (CH_3COOH), Propionsäure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), Buttersäure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), Isobuttersäure ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), Valeriansäure [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$],

Hexansäure [Capronsäure der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$] und Heptansäure [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$].

Diese speziellen Monocarbonsäuren erhöhen die Lagerbeständigkeit von Systemen mit der angegebenen Menge der angegebenen latenten Katalysatoren, gewährleisten aber den-

noch angemessene Gelzeiten von weniger als etwa 45 min bei 170° C, wenn sie in einem Epoxyharz:Härtungsmittel:Stabilisator-Gew.-%-Verhältnis von 100:55 bis 165:1 bis 20 zugegeben werden. Bei weniger als 1 Gew.-Teil Stabilisator lässt sich keine Auswirkung auf die Erhöhung der Lagerbeständigkeit beobachten, während bei mehr als 20 Gew.-Teilen Stabilisator die Gelzeit unkontrollierbar zu werden beginnt, und die Zugeigenschaften des gehärteten Harzes verschlechtert werden, weil ein Teil des Stabilisators nicht reagiert und dann als Weichmacher wirkt. Ein bevorzugtes Gew.-Verhältnis ist 100:55 bis 165:2 bis 16. Der Stabilisatorgehalt würde dann innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 0,25 Carbonsäureäquivalenten pro Epoxyäquivalent liegen und der bevorzugte Bereich zwischen 0,02 und 0,05.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Topfzeit ergeben sich mit einer Kombination von Stabilisator und Oniumsalz als latentem Katalysator, aber eine Verbesserung der Topfzeit wird auch mit den anderen genannten latenten Katalysatoren, nämlich Imidazolen und Aminen, erzielt.

Die als Stabilisatoren verwendeten Carbonsäuren müssen mindestens eine mit der Carboxylgruppe verbundene Methylgruppe haben. Die Wirksamkeit der Carbonsäuren als Stabilisatoren nimmt mit wachsender Alkylkettenlänge ab, was darauf schließen lässt, dass die aktiven Stabilisierungsstellen im Molekül entweder eine Funktion der Carboxylgruppe oder eine Funktion der Methylgruppe sind, da die Konzentration beider Gruppen mit zunehmender Alkylkettenlänge abnimmt. Carbonsäuren mit olefinischen Doppelbindungen oder basischen Hydroxylgruppen ergeben eine verringerte Lagerstabilität. Carbonsäuren mit aromatischen Gruppen oder Substituenten, wie Halogene, ergeben ebenfalls eine verringerte Lagerstabilität, und ebenso ergeben Dicarbonsäuren eine Herabsetzung der Lagerbeständigkeit.

Elektrische Transformatoren, Gleichrichter und elektrische Bauteile können vollständig mit der erfindungsgemäss hergestellten Harzmasse eingebettet oder vergossen werden. Die Zeichnung zeigt einen Vertikalschnitt durch einen vergossenen Transformator 10 mit einem Magnetkern 12, der eine von einem elektrischen Leiter 16 gebildete erste Wicklung 14 sowie eine weitere, von einem elektrischen Leiter 22 gebildete Wicklung 20 aufweist. Der Leiter 16 ist mit einer Isolierung 18 und der Leiter 22 mit einer Isolierung 24 versehen. Der Magnetkern 12 mit seinen ihn umschliessenden Wicklungen 14 und 20 ist vollständig in die Epoxyharzmasse 26 eingebettet, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden praktischen Ausführungsbeispiele noch näher erläutert:

Beispiel 1

Es wurden 13 Harzmassen, enthaltend 70 g flüssigen Bisphenol A-Diglycidyläther mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 172 bis 176 und einer Viskosität bei 25° C von 4000 bis 5000 cP (von Dow Chemical Co. unter der Bezeichnung DER-332 vertrieben), 30 g Neopentylglykoldiglycidyläther, einen aliphatischen Diepoxyverdünner mit einem Epoxyäquivalentgewicht von etwa 150 und einer Viskosität bei 25° C von 6 bis 8 cP, 100 g 1-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid als Härtungsmittel und 0,08 g Methyltriocetylphosphoniumdimethylphosphat als latenten Katalysator (so dass ein Epoxyharz:

Säureanhydrid:quartäres organisches Phosphoniumsalz-Gewichtsverhältnis von 100:100:0,08 erhalten wurde), hergestellt. Das Epoxyharz besteht zu 70 Teilen aus Bisphenol A-Glycidyläther und zu 30 Teilen aus Neopentylglykoldiglycidyläther.

Diese dreizehn Harzmassen enthielten jeweils (A) 4 g Milchsäure (α -Hydroxypropionsäure der Formel $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$), (B) 4 g Acrylsäure (Propensäure der Formel $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), (C) 4 g Glykolsäure (Hydroxyessigsäure der Formel HOCH_2COOH), (D) 6 g Propionsäure der Formel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, (E) 6 g Buttersäure der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, (F) 6 g Isobuttersäure, (G) 6 g Heptansäure [Oenanthsäure der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$], (H) 6 g Hexansäure [Capronsäure der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$], (I) 4 g Essigsäure der Formel CH_3COOH , (J) 6 g Essigsäure, (K) 10 g Essigsäure, (L) 20 g Essigsäure und (M) Vergleichsprobe: keine als chemischer Stabilisator wirkende Carbonsäure.

Eine 14. Probe (N) enthielt 70 g DER-332, 30 g Neopentylglykoldiglycidyläther mit einem Epoxyäquivalentgewicht etwa 150 und einer Viskosität von 6 bis 8 cP bei 25° C, 100 g 1-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid als Härtungsmittel, keinen latenten Katalysator und keine als chemischer Stabilisator wirkende Carbonsäure. Eine fünfzehnte Probe (O) enthielt 70 g flüssigen Bisphenol A-Diglycidyläther mit einem Epoxyäquivalentgewicht 182 bis 189 und einer Viskosität von 7000 bis 10 000 cP bei 25° C (von Ciba Products Co. unter der Bezeichnung Araldite 6005 angeboten), 30 g 1,4-Butylenglykoldiglycidyläther mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 150 und einer Viskosität von 15 cP bei 25° C als Verdünner und 2 g Tetrabutylphosphoniumacetat. Damit standen fünfzehn gesonderte Harzmassen, nämlich die Proben 1 (A), bis 1 (O) zur Verfügung.

Diese Harzmassen wurden in gesonderte Behälter gegossen, bei Raumtemperatur umgerührt und dann etwa 5 min lang in einen Farbenmischer gebracht. Die Lagereigenschaften der Harzmassen wurden durch Messung der Viskositäten bei 25° C in Gardner-Holdt-Blasenrohren bestimmt. Die Messungen wurden normalerweise in Abständen von jeweils einer Woche durchgeführt. Als Abschluss der katalysierten Lebensdauer (Topfzeit) dieser Formulierungen wurde das Erreichen eines Viskositätswertes von 1000 cP bei 26° C angesehen. Es wurden dann jeweils 10 g der Proben 1 (D), 1 (E) und 1 (I) bis 1 (O) in Reagenzgläser von 19 x 150 mm gegossen. Diese Proben wurden in ein Bad mit einer konstanten Temperatur von 170° C gebracht, und die Gelzeiten der Proben wurden mit einem Sunshine-Gelie-Messgerät aufgezeichnet. Die Gelzeit war die Zeit, die verfloss, bis die Formulierung zu erstarren begann.

Um die Wirkung der erfindungsgemäss verwendeten Carbonsäuren auf die elektrischen Eigenschaften des gehärteten Harzes zu bewerten, wurden ca. 3 mm dicke Giesslinge der Proben 1 (J) und 1 (M) 16 Stunden lang bei 135° C und 4 Stunden lang bei 150° C in einem Ofen gehärtet. Sodann wurden die Werte der 60 Hz-Verlustfaktoren ($100 \times \tan \delta$) und die Dielektrizitätskonstante bei 125° C (ASTM-Bezeichnung D150-65T) ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nachstehend in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Anfangsviskositäten der Proben lagen bei 25° C zwischen etwa 100 und 150 cP.

Tabelle 1

Probe (Epoxy:Anhydrid: Carbonsäure)	Gelierzzeit bei 170° C (min)	Topfzeit bei 26° C bis zu 500 cP (Tage)	125° C Verlustfaktor (100 × tan δ)	Dielektrizitäts- konstante ε
Probe (Epoxy:Anhydrid: Carbonsäure)	Gelierzzeit bei 170° C (min)	Topfzeit bei 26° C bis zu 500 cP (Tage)	125° C Verlustfaktor (100 × tan δ)	Dielektrizitäts- konstante ε
1 (A)-Milchsäure (100:100:4)	—	22	42	—
1 (B)-Acrylsäure (100:100:4)	—	58	97	—
1 (C)-Glykolsäure (100:100:4)	—	45	75	—
1 (D)-Propionsäure (100:100:6)	23	73	109	—
1 (E)-Buttersäure (100:100:6)	23	69	105	—
1 (F)-Isobuttersäure (100:100:6)	—	65	102	—
1 (G)-Heptansäure (100:100:6)	—	66	103	—
1 (H)-Capronsäure (100:100:6)	—	62	99	—
1 (I)-Essigsäure (100:100:4)	24	76	110	—
1 (J)-Essigsäure (100:100:6)	27	80	115	9,8
1 (K)-Essigsäure (100:100:10)	30	82	125	—
1 (L)-Essigsäure (100:100:20)	41	90	130	—
1 (M)-keine Carbon- säure (Kontrolle) (100:100:0)	<u>20</u>	<u>60</u>	<u>98</u>	<u>8,5</u>
1 (N)-keine Carbon- säure und kein latenter Katalysator (100:100:0)	1000 ⁺	—	200 ⁺	4,6
1 (O)-kein Anhydrid (100:0:2,0)	1500 ⁺	—	—	—

Diese Ergebnisse zeigen, dass Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Heptansäure, Capronsäure und Essigsäure [Proben 1 (D) bis 1 (L)] wirksame nichtkatalytische chemische Stabilisatoren sind und eine Verbesserung der Lagerfähigkeit eines Epoxyharz-Anhydrid-Systems mit latentem Katalysator [Vergleichsprobe 1 (M)] bewirken. Bei Zusatz zu dem Vergleichssystem (das innerhalb des Epoxyharz-Härtungsmittel:

Stabilisator-Gewichtsverhältnisses von 100:55 bis 165:1 bis 20 liegt) werden die Gelzeiten unterhalb der noch annehmbaren Werte von etwa 45 min bei 170° C gehalten, und die Lagerbeständigkeit kann beträchtlich erhöht werden [über 27 %, bei sehr guten Gelzeiten von 30 min bei der Probe 1 (K)]. Die Proben 1 (N) und 1 (O) zeigen, dass sowohl das Härtungsmittel

als auch der latente Katalysator für eine brauchbare Vergiessmasse notwendig sind.

Die Wirkung der erfindungsgemäss verwendbaren Carbonsäuren auf die elektrischen Eigenschaften des gehärteten Harzsystems äussert sich in annehmbar niedrigen Verlustfaktoren und Dielektrizitätskonstanten bei 125° C [vgl. Probe 1 (J) gegenüber Probe 1 (M)] Verlustfaktoren von 9 bis 10% bei 125° C für die diese Carbonsäuren enthaltenden gehärteten Harze sind erheblich niedriger als die Werte von 15%, die für Hochspannungsisolation in elektrischen Hochspannungstransformatoren als annehmbar bzw. zulässig angesehen werden. Das in diesem Beispiel verwendete Epoxyharzsystem mit latentem Katalysator ist hinsichtlich elektrischen Eigenschaften, Gelzeit und Topfzeit hervorragend.

Es ist anzunehmen, dass die Unfähigkeit der Acrylsäure, eine verbesserte Lagerbeständigkeit zu erzielen, auf die olefinische Doppelbindung zurückzuführen ist. Sowohl Milchsäure als auch Glykolsäure – Proben 1 (A) und 1 (C) – enthalten basische Hydroxylgruppen, die zu einer verringerten Lagerbeständigkeit führen.

Äthylenglykol und Nonylphenol, beides basische Verbindungen, wurden ebenfalls bewertet und ergaben bei 26° C und einer Harzviskosität bis zu 100 cP eine Topfzeit von 55 Tagen bzw. 85 Tagen, was deutlich unter den Vergleichswerten von 60 bis 98 Tagen liegt.

Weiter wurden folgende Carbonsäuren bewertet, die jedoch keine vorteilhafte Wirkung auf die Lagerbeständigkeit in Epoxyharz-Anhydrid-Systemen mit latentem Katalysator zeigten: Oxalsäure (HOOC-COOH, Dicarbonsäure), Ameisensäure (HCOOH), Trichloressigsäure (Cl₃C-COOH), Trifluoressigsäure (F₃C-COOH) und Pivalinsäure [(CH₃)₃C-COOH], die die Lagerbeständigkeit verringerten, und Bernsteinsäure (HOOC-CH₂-CH₂-COOH, Dicarbonsäure), Benzoesäure (C₆H₅-COOH), Phenylelessigsäure (C₆H₅-CH₂-COOH), Diphenylelessigsäure ((C₆H₅)₂CH-COOH), p-Chlorbenzoesäure (p-Cl-C₆H₄-COOH) und p-Nitrobenzoesäure (p-NO₂-C₆H₄-COOH), die zu keiner nennenswerten Änderung der Lagerbeständigkeit führten. Wie ersichtlich, wirken in sehr überraschender Weise nur eine sehr begrenzte Gruppe von Monocarbonsäuren in einem engen Gewichtsbereich als wirksame und brauchbare Lagerbeständigkeits-Stabilisatoren für Epoxyharz-Anhydrid-Systeme mit latentem Katalysator. Eine Auswertung zeigt, dass es sich bei dem Stabilisierungsvorgang nicht um einen einfachen pH-Effekt, d.h. eine Freigabe von Protonen, handelt und dass nur bestimmte Säuren brauchbare Epoxyharz-Anhydrid-Stabilisatoren darstellen.

Beispiel 2

Es wurden Formulierungen gebildet, um die Wirkung von Essigsäure, dem besten chemischen Stabilisator, zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit von Epoxyharz-Anhydrid-Systemen bei Verwendung verschiedener Imidazole, Amine und anderer Oniums Salze als latente Katalysatoren anstelle der sehr wirksamen Phosphoniumsalze zu vergleichen. Es wurden sechs Formulierungen gebildet, die 70 g DER-322, 30 g Neopentylglykoldiglycidyläther mit einem Epoxyäquivalentgewicht von etwa 150 und einer Viskosität bei 25° C von 6 bis 8 cP als Verdünner und 100 g 1-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid als Härtungsmittel enthielten.

Zu diesen sechs Formulierungen wurden gesondert (A) 0,08 g Benzyltrimethylammoniumjodid als latenter Katalysator, (B) 0,08 g Benzyltrimethylammoniumjodid als latenter Katalysator und 6 g Essigsäure als chemischer Stabilisator, (C) 0,08 g N,N-Benzoldimethylamin als latenter Katalysator, (D) 0,08 g

N,N-Benzoldimethylamin als latenter Katalysator und 6 g Essigsäure als chemischer Stabilisator, (E) 0,08 g 1-Methylimidazol als latenter Katalysator sowie (F) 0,08 g 1-Methylimidazol als latenter Katalysator und 6 g Essigsäure als chemischer Stabilisator zugegeben. Das ergab sechs gesonderte Harzmasse, nämlich die Proben 2 (A) bis 2 (F).

Die Lagereigenschaften der Formulierungen wurden wie im Beispiel 1 ermittelt und gemessen. Die Gelzeitmessungen wurden an 10 g-Proben von katalysiertem Harz in Schalen mit ca. 5 cm Durchmesser in einem Zwangsluftofen bei 150° C durchgeführt. Die Proben wurden alle 5 min untersucht, und als die annähernde Gelzeit wurde die Zeit angesehen, die verfloss, bis die Formulierung zu erstarren begann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nachstehend in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Anfangsviskositäten der Proben lagen zwischen etwa 140 und 175 cP bei 26° C.

Tabelle 2

20 Probe (Epoxy:Anhydrid: Carbonsäure:latenter Katalysator)	Gelzeit bei 150° C (min)	Topfzeit bei 26° C bis zu 500 cP (Tage)	Topfzeit bei 26° C bis zu 1000 cP (Tage)
25 2 (A)-Ammoniumjodid (Vergleich) (100:100:0:0,08)	45	42	78
30 2 (B)-Ammoniumjodid und Essigsäure (100:100:6:0,08)	45	60	98
35 2 (C)-Amin (Vergleich) (100:100:0:0,08)	33	22	32
40 2 (D)-Amin und Essigsäure (100:100:6:0,08)	30	31	48
45 2 (E)-Imidazol (Vergleich) (100:100:0:0,08)	15	14	24
45 2 (F)-Imidazol und Essigsäure (100:100:6:0,08)	15	19	29

Wie ersichtlich, ergeben die Carbonsäure als Stabilisator und Phosphoniumsalz als latenten Katalysator enthaltenden Systeme eine längere Lagerbeständigkeit; jedoch können in Fällen, in denen nur eine ein- bis zweimonatige Lagerung erforderlich ist, die Imidazole, Amine und Ammoniumsalze in Verbindung mit den erfindungsgemäss verwendbaren Carbonsäuren verwendet werden. Auf jeden Fall führt die erfindungsgemäss verwendbare Klasse von Carbonsäuren zu einer verbesserten Lagerbeständigkeit. Beispielsweise wurde durch die Zugabe von Essigsäure die Lagerbeständigkeit der Probe 2 (A) um 26%, der Probe 2 (C) um 50% und der Probe 2 (E) um 21% verbessert. Wenn weniger reaktive Epoxyharze, wie aliphatische Epoxide, verwendet werden, wird die Lagerbeständigkeit der stabilisierten Systeme von Tabelle 2 stark verbessert und weiter an die Werte der Tabelle 1 angenähert.

