

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 977

Patent dodatkowy
do patentu _____

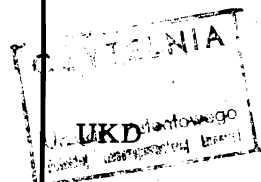
Zgłoszono: 17.X.1967 (P. 123 063)

Pierwszeństwo: 18.X.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.XI. 1973

Kl. 22g,5/24

MKP C09d 5/24



Współtwórcy wynalazku: Gerhard Schade, Franz Blaschke

Właściciel patentu: Dynamit Nobel A. G., Troisdorf (Niemiecka Republi-
ka Federalna)

Lakier elektroizolacyjny

1

Przedmiotem wynalazku jest lakier elektroizolacyjny, składający się ze zmodyfikowanych żywic poliestrowych kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego albo ich mieszanin z glikolami jak również alkoholami więcej niż dwuwodorotlenowymi, a także ze znanymi rozpuszczalnikami, utwardzaczami i ewentualnie innymi dodatkami.

Znane są lakiery elektroizolacyjne, których część żywiczna składa się z rozgałęzionych, mających grupy hydroksylowe usytuowane na końcach i przy łańcuchu, poliestrów kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego lub ich mieszanin z glikolami, korzystnie z glikolem etylenowym, jak również więcej niż dwuwodorotlenowymi alkoholami, na przykład gliceryną, trójmetylopropanem albo pentaerytrytem. Dzięki łatwej dostępności surowców potrzebnych do wytworzenia tego rodzaju poliestrów stosuje się często lakiery elektroizolacyjne wytworzone na podstawie poliestrów, pomimo pewnych wad w zakresie technicznego ich zastosowania.

Wadą lakierów elektroizolacyjnych zawierających tego rodzaju żywice poliestrowe jest przede wszystkim nie spełnianie wszystkich wymagań odporności izolacji, wykonanej przy ich użyciu, odporność na działanie wysokich temperatur oraz stosunkowo niska szybkość utwardzania się lakierów.

W celu usunięcia tych wad proponowano już zastosowanie lakierów elektroizolacyjnych opartych na zmodyfikowanych w różny sposób żywicach poliestrowych. Żywice poliestrowe stosowane do

2

tego celu wytwarza się z różnych wielofunkcyjnych związków, jak kwasów dwukarboksylowych zawierających grupy imidowe, z bezwodnika kwasu trójmelitowego i aromatycznych dwuamin albo aminokwasu, hydroksykwasów zawierających grupy imidowe, z bezwodnika kwasu trójmelitowego i alkanoloamin, określonych silanów i siloksanów, izocyjanuranu trójhydroksyetylowego, alifatycznych dwuamin, aminokwasów albo laktamów, trójhydroksymetylo-aminometanu itp.

O ile dotychczas poznane odmiany żywic poliestrowych usuwają wymienione wady, nie wywołując powstania nowych, to jednak mają one tę wspólną niedogodność, że potrzebne do nich materiały wyjściowe są stosunkowo trudno osiągalne i kosztowne, na skutek czego produkcja wyżej opisanych modyfikowanych żywic poliestrowych jest mało opłacalna.

Stwierdzono, że można poprawić właściwości lakierów elektroizolacyjnych, zawierających żywice poliestrowe, pod względem odporności na ścieranie sporządzonych na ich podstawie izolacji drutu na nagłe zmiany temperatury i na działanie ciśnienia w podwyższonej temperaturze, jak również ich szybkości utwardzania się, jeżeli przy wytwarzaniu żywicy poliestrowych zastosuje się dodatek wodoranu hydrazyny.

Przedmiotem wynalazku są lakiery elektroizolacyjne, składające się z żywicy poliestrowych wytworzonych z kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego

albo ich mieszanin, i glikoli, jak również alkoholi więcej niż dwuwodorotlenowych, jak również ze znanych rozpuszczalników, utwardzaczy i ewentualnie innych dodatków, które odznaczają się tym, że zawarte w nich żywice poliestrowe zawierają w kondensowanej hydrazynę.

Wiadomo, że przy oddziaływaniu hydrazyną albo wodzianem hydrazyny na wiązania estrowe te ostatnie zostają rozszczepione, przy czym w przypadku poliestrów oligomerycznych powstają produkty rozszczepienia zawierające na końcu łańcucha grupy hydrazydowe i hydroksylowe. Te produkty rozszczepienia, ewentualnie po odpędzeniu wody wprowadzonej z wodzianem hydrazyny, przy odszczepieniu glikolu zachowują tak długo zdolność do polikondensacji, jak długo występują na końcu łańcucha grupy glikoloestrowe. Makromolekuły mające jako grupy funkcyjne głównie stojące na końcu grupy hydrazydowe i usytuowane przy łańcuchu grupy hydroksylowe przy dalszym podgrzewaniu, najpóźniej w warunkach wypalania, zdolne są do wydłużenia łańcucha makrocząsteczek przez cyklizację dwóch stojących na końcu grup hydrazydowych w dwupodstawiony aminotriazol według schematu 1. Mógłby przy tym powstać w niewielkiej ilości także odpowiednio podstawiony oksadiazol, gdyż stwierdzony został 5–10%-owy ubytek użytej hydrazyny w czasie reakcji polikondensacji włącznie z procesem wypalania według schematu: $2 R-CO-NH-NH_2 \rightarrow R-CO-NH-NH-OC-R + N_2H_4$, oraz schematu 2. Liniowe, wielkocząsteczkowe polikondensaty zawierające wyłącznie tego rodzaju ugrupowania w makrocząsteczce, mianowicie polioksydiazole i politriazole, zostały już opisane, lecz nie były zalecane do izolacji przewodów elektrycznych.

Wbudowanie heterocyklicznych układów pierścieniowych wyżej opisanego rodzaju w polimery zawierające grupy estrowe nie zostało do tej pory proponowane. Nie było również do przewidzenia, że ich wbudowanie w znane żywice estrowe mogłoby spowodować znaczne polepszenie właściwości lakierów lub powłok elektroizolacyjnych z nich wytworzonych.

Zawartość azotu w polikondensatach według wynalazku waha się w granicach od 0,5–10% wagowych, korzystnie od 2–6% wagowych.

Poza wyżej wspomnianym wydłużeniem łańcucha wskutek wytworzenia heterocyklicznych układów pierścieniowych utwardzanie lakierów następuje w zwykły sposób jak u konwencjonalnych żywic estrowych, za pomocą znanych utwardzaczy, jak tytanianów alkilowych i arylowych, polizocyjanianów lub soli organicznych kwasów z metalami.

Żywice zawarte w sporządzonych według wynalazku lakierach elektroizolacyjnych otrzymuje się w prosty i ekonomiczny sposób: najpierw estryfikuje się kwas tereftalowy albo izoftalowy albo ich mieszaniny mieszaniną glikolu i więcej niż dwuwodorotlenowego alkoholu albo przeestryfikowuje się niskie estry alkilowe wymienionych kwasów mieszaniną wieloalkoholi, następnie dodaje się wodzian hydrazyny lub jego wodne roztwory, korzystnie, roztwór około 80%-owy, co najmniej około 3 godziny gotuje się pod chłodnicą zwrotną, potem oddestylowuje się wodę i utrzymuje w tempera-

turze od około 230 do 265°C tak długo, aż stop osiągnie pożądany stopień polikondensacji i jego współczynnik lepkości osiągnie wartość 0,1–0,3. Możliwe jest również poddanie reakcji niezmodyfikowanej żywicy estrowej o mniejszym lub większym stopniu polikondensacji z wodzianem hydrazyny i poddanie produktu tej reakcji dalszej polikondensacji.

Badania właściwości powłok uzyskanych przy zastosowaniu lakieru według wynalazku przeprowadzono w niżej określonych warunkach.

Średnica przewodu niepokrytego wynosiła 0,6 mm. Dokonano sześciokrotnego zanurzenia w lakierze, po czym grubość warstwy lakieru wynosiła 35–40 μ . Szybkość przesuwu przewodu w lakierze była zmieniana; wyniki najkorzystniejszej szybkości przesuwu podano oddzielnie w przykładach. Wypalanie lakieru przeprowadzono w piecu o długości 2,5 m w temperaturze 450°C.

Badanie odporności na ścieranie przeprowadzono według NEMA/MW 55, 1955 (liczba podwójnych skoków przy obciążeniu 450 g).

Badania na zwijanie przeprowadzono przy 25% wstępnym wydłużeniu, obciążeniu 1000 g i prędkości zwijania 280 obrotów na minutę. Podano przy tym, przy jakiej średnicy trzpienia (średnica niepokrytego drutu lub jej wielokrotność) nie nastąpiło jeszcze żadne uszkodzenie warstwy lakieru.

Badanie starzenia cieplnego przeprowadzono w temperaturze 200°C przez 50 godzin po czym ustalono, przy jakiej średnicy trzpienia nie wystąpiło jeszcze uszkodzenie warstwy lakieru, jeżeli „zestarzały” drut został zwinięty pod obciążeniem 100 g i przy szybkości 280 obrotów na minutę.

Badanie odporności na nagłe zmiany temperatury przeprowadzono w ten sposób, że wykonano zwoje o zwykłej średnicy trzpienia przy 100 g obciążenia i 280 obrotach/minutę i poddawano przez 15 minut oddziaływaniu różnych temperatur. Jako wynik badania podano temperaturę graniczną, do której nie wystąpiło jeszcze uszkodzenie powłoki lakieru. Odporność na działanie ciśnienia w podwyższonej temperaturze została określona według DIN 46 453 (projekt: kwiecień 1965) przy obciążeniu 800 g.

Przykład porównawczy. 445 części wagowych tereftalanu dwumetylowego, 119,6 części wagowych gliceryny, 87 części wagowych glikolu etylenowego i 1,6 części wagowych akrylanu ołowiu przeestryfikowuje się przez 8 godzin w atmosferze azotu w temperaturze 145–220°C, przy czym z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje 148 wagowych części metanolu. Następnie podnosi się temperaturę do 240°C i utrzymuje ją przez 4 godziny. Produkt końcowy ma następujące właściwości:

liczba kwasowa 4,7; liczba zmydlenia 514;
liczba wodorotlenowa 210; liczba viskozowa (1 wagowych % żywicy w fenolu/czterochloroetanole 60/40 przy 25°C) 0,132.

Skład lakieru:

35,0 wagowych części żywicy
50,0 wagowych części mieszaniny izomerów kresolu
10,0 wagowych części ksylenu
3,0 wagowych części 2-etoksyetanolu.
1,0 wagowych części 50% roztworu polimerycz-

nego tytanianu butylu w mieszaniu izomerów krezolu.

Właściwości przewodu pokrytego lakierem elektroizolacyjnym:

Szybkość przesuwu	9 m/minutę
Odporność na ścieranie	88
Skręcanie	2×Ø
Starzenie cieplne	1×Ø
Odporność na nagłe zmiany temperatury do	180°
Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	280°

Przykład I.

400 części wagowych żywicy opisanej w przykładzie porównawczym topi się w temperaturze 150°C, dodaje się stopniowo kroplami 25 wagowych części 80%-owego roztworu wodzianu hydrazyny i przez 3 godziny gotuje pod chłodnicą zwrotną. Potem oddestylowuje się najpierw wodę, później glikol, aż do osiągnięcia temperatury produktu 250°C. Po 4 godzinach przy 250°C żywica ta ma współczynnik lepkości 0,15; liczbę kwasową 17; liczbę zmydlenia 446; liczbę wodorotlenową — 195, a zawartość azotu 2,9%.

Skład lakieru: jak w przykładzie porównawczym.

Właściwości przewodu pokrytego lakierem.

Szybkość przesuwu	11 m/minutę
Odporność na ścieranie	110
Skręcanie	2×Ø
Starzenie cieplne	1×Ø
Odporność na nagłe zmiany temperatury do	220°
Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	180°

Przykład II.

445 części wagowych tereftalanu dwumetylu, 119,6 części wagowych gliceryny, 87 części wagowych glikolu etylenowego, 0,1 części wagowych kaprylanu ołowiu i 0,4 części wagowych tytanianu czterobutylowego przeestryfikowuje się w ciągu 8 godzin przy temperaturze 145 do 220°C.

Po ochłodzeniu do 165° dodaje się kroplami 26 części wagowych 80%-owego roztworu wodzianu hydrazyny i gotuje przez 3 godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie postępuje się jak podano w przykładzie I. Współczynnik lepkości tej żywicy wynosi 0,150, zawartość azotu 2,4%.

Skład lakieru: jak w przykładzie porównawczym

Właściwości przewodu pokrytego lakierem:

Szybkość przesuwu	11 m/minutę
Odporność na ścieranie	100
Skręcanie	1×Ø
Starzenie cieplne	1×Ø
Odporność na nagłe zmiany temperatury do	220°C
Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	270°C

Przykład III.

454,0 części wagowych teryftalanu dwumetylu

119,6	"	"	gliceryny
87,0	"	"	glikolu etylenowego
0,1	"	"	tlenku ołowiu
0,2	"	"	tytanianu butylu.

Postępuje się jak w przykładzie II, a następnie dodaje się 52,0 części wagowych 80%-owego roztworu wodzianu hydrazyny, gotuje 3 godziny pod chłodnicą zwrotną, a następnie postępuje jak w przykładzie I.

5	Współczynnik lepkości	0,162
	Zawartość azotu	4,33%

Właściwości przewodu pokrytego lakierem:

	Szybkość przesuwu.	12 m/minutę
10	Odporność na ścieranie	196
	Skręcanie	1×Ø
	Starzenie cieplne	2×Ø
	Odporność na nagłe zmiany temperatury do	220°C
15	Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	280°C

Przykład IV.

454,0 części wagowych tereftalanu dwumetylu

20	119,6	"	"	gliceryny
	87,0	"	"	glikolu etylenowego
	0,1	"	"	tlenku ołowiu

Postępuje się jak w przykładzie II, a następnie dodaje 56 części wagowych 80%-owego roztworu wodzianu hydrazyny i gotuje pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny, a dalej postępuje się jak w przykładzie I.

	Współczynnik lepkości	0,142
	Zawartość azotu	4,9%.
30	Właściwości przewodu pokrytego lakierem:	
	Szybkość przesuwu	12 m/minutę
	Odporność na ścieranie	285
	Skręcanie	2×Ø
	Starzenie cieplne	2×Ø
35	Odporność na nagłe zmiany temperatury do	240°C
	Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	270°C

Przykład V.

418,0 części wagowych tereftalanu dwumetylu

40	92,0	"	"	gliceryny
	92,0	"	"	glikolu etylenowego
	0,1	"	"	tlenku ołowiu
	0,2	"	"	tytanianu butylu

Postępuje się jak w przykładzie II, a następnie dodaje 68 części wagowych 80%-owego roztworu wodzianu hydrazyny i gotuje pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin, po czym postępuje się jak w przykładzie I.

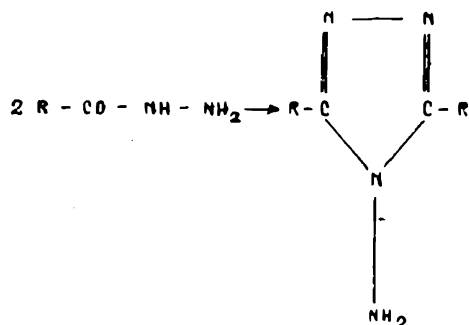
50	Współczynnik lepkości	0,192
	Zawartość azotu	6,1%.
	Właściwości przewodu pokrytego lakierem:	
	Szybkość przesuwu	13 m/minutę
55	Odporność na ścieranie	100
	Skręcanie	1×Ø
	Starzenie cieplne	2×Ø
	Odporność na nagłe zmiany temperatury do	240°C
60	Odporność na działanie ciśnienia w temperaturze	260°C

Zastrzeżenie patentowe

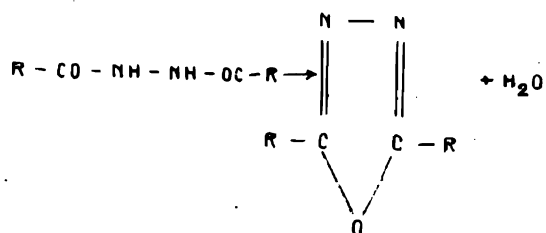
Lakier elektroizolacyjny, składający się z żywic poliestrowych otrzymanych z kwasu tereftalowego,

kwasu izofołowego, ich estrów alkilowych albo ich mieszanin, i glikoli jak również więcej niż dwuwodorotlenowych alkoholi, a także ze znanych rozpuszczalników, utwardzaczy i ewentualnie in-

nych dodatków, **znamienny** tym, że zawarte w nim żywice poliestrowe zawierają w kondensowanej hydrazynie.



Schemat 1



Schemat 2