

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

60106

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.V.1966 (P 114 590)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.IV.1970

~~Kl. 22 b, 3~~

3965, 17/16
C08g 17/16

MKP ~~C-00 d~~

CZYTELNIA
UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Barbara Brudkowska, mgr Bernard Nieroda

Właściciel patentu: Instytut Badawczo-Projektowy Przemysłu Farb i Lakierów, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych. Żywice tego typu stosuje się do wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych do nasycania uzwojeń silników elektrycznych.

Znane nienasycone żywice poliestrowe wytwarza się przez kondensację dwukarboksylowych kwasów nienasyconych (lub ich bezwodników albo ich mieszanin z dwukarboksylowymi kwasami nasyconymi lub ich bezwodnikami) z dwuwodorotlenowymi alkoholami nasyconymi lub nienasyconymi. Nienasycone żywice poliestrowe rozpuszcza się w monomerach winylowych i w ten sposób otrzymuje się mieszaniny zdolne do reakcji polimeryzacji addycyjnej.

Znane są także takie rozwiązania techniczne, w których stosuje się substancje modyfikujące nienasycone żywice poliestrowe. Substancje modyfikujące biorą udział w reakcji polikondensacji żywicy zastępując częściowo składniki kwasowe lub hydroksylowe, albo w reakcji kondensacji z nienasyconą żywicą poliestrową lub dodawane są jako substancje pomocnicze do roztworów nienasyconych żywic poliestrowych w monomerach winylowych. W zgłoszeniu patentowym NRF DAS 1138931 proponuje się stosowanie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych jako substancji modyfikujących, które biorą udział w reakcji polikondensacji nienasyconej żywicy poliestrowej poprzez dwie wolne grupy karboksylowe.

2

W wyniku reakcji kondensacji, cząsteczki dimeryzowanych kwasów tłuszczowych wbudowują się w łańcuch nienasyconej żywicy poliestrowej. W opisie patentowym austriackim nr 208593 proponuje się modyfikację nienasyconej żywicy poliestrowej przez reakcję addycji podwójnych wiązań w układzie sprzężonym lub izolowanym zawartych w olejach o liczbie jodowej większej niż 150 do podwójnych wiązań dwufunkcyjnego α, β -nienasyconego kwasu.

Znane są również sposoby modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych polegające na poddawaniu reakcji kondensacji żywicy zawierających w cząsteczce wiązania α, β -nienasycone z częściowo epoksydowanymi nienasyconymi olejami np. tungowym, sojowym, lnianym jak proponuje się w opisie patentowym brytyjskim 804537 albo z butadienem lub cyklopentadienem jak proponuje się w opisie patentowym NRF 1178211. Produkt reakcji kondensacji jest stosowany do wytwarzania lakierów.

Nienasycone żywice poliestrowe są modyfikowane przede wszystkim w celu ochrony powłoki lakierowej przed inhibitującym działaniem tlenu w czasie usieciowania lakieru, a w niektórych przypadkach np. przez modyfikację dimeryzowanymi kwasami tłuszczowymi w celu poprawienia własności mechanicznych powłoki lakierowej.

Znane lakiery oparte na nienasyconych żywicach poliestrowych charakteryzują się krótszym czasem

3
schnięcia niż lakiery zawierające rozpuszczalniki, a powłoki otrzymane w wyniku usieciowania tych lakierów posiadają dobre własności elektryczne, lecz ich własności mechaniczne są gorsze niż wymagane dla lakierów elektroizolacyjnych przeznaczonych do nasycania uzwojeń silników elektrycznych. W celu modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych zmierzającej do otrzymania produktów o zwiększonej elastyczności konieczne jest wytwarzanie specjalnych półproduktów np. dimeryzowanych kwasów tłuszczowych lub epoksydowanych olejów nieschnących w oddzielnym procesie technologicznym i następnie zastosowanie tych produktów do modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych lub poddawanie nienasyconych żywic poliestrowych dodatkowej operacji technicznej to znaczy reakcji kondensacji ze związkami modyfikującymi np. z cyklopentadienem, wymagającej ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze podwyższonej przez kilka godzin.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nienasyconej żywicy poliestrowej modyfikowanej w jednym procesie produkcyjnym przydatnej do wytwarzania lakieru elektroizolacyjnego charakteryzującego się krótkim czasem schnięcia, długim czasem stabilności oraz zdolnością tworzenia powłok lakierowych bardziej elastycznych niż powłoki lakierów na dotychczas znanych nienasyconych żywicach poliestrowych. Czas schnięcia powłoki lakieru w temperaturze 140°C powinien wynosić najwyżej 3 godziny, stabilność lakieru w temperaturze 20°C co najmniej 120 godzin, a powłoka lakierowana naniesiona na płytkę stalową i wysuszona w temperaturze 140°C w ciągu 1 godziny 30 minut nie powinna wykazywać pęknięć po zgięciu o 180° na sworzniu o średnicy najwyżej 3 mm.

Lakier wytworzony z nienasyconej żywicy poliestrowej modyfikowanej powinien charakteryzować się zdolnością tworzenia jednolitej warstwy o grubości co najmniej 3 mm, a powłoki uzyskane z lakieru powinny wykazywać dobre własności elektryczne a szczególnie wytrzymałość dielektryczną co najmniej 60 kV/mm i współczynnik stratności dielektrycznej przy częstotliwości 1 kHz co najmniej 0,02.

Zadanie techniczne prowadzące do osiągnięcia tego celu polega na znalezieniu sposobu modyfikacji nienasyconych żywic poliestrowych, z których wytwarzane lakiery spełniają założone wymagania.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu nienasyconej żywicy poliestrowej z bezwodnika ftalowego i/lub kwasu adypinowego, bezwodnika kwasu maleinowego, oleju rycynowego, oleju tungowego oraz glikolu 1,2 propylenowego. W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszałem mechanicznym ogrzewa się w temperaturze 130°C w ciągu 1 godziny 0,4 do 0,6 mola bezwodnika ftalowego i/lub 0 do 0,12 mola kwasu adypinowego, 0,4 do 0,6 mola bezwodnika maleinowego oraz olej rycynowy w ilości 1 do 30% a olej tungowy w ilości 1 do 20% wagowych ogólnej ilości składników kwasowych. Następnie zwiększa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 160°C i po osiągnięciu

4
tej temperatury dodaje się od 1 do 1,2 mola glikolu 1,2-propylenowego oraz 0,001% hydrochinonu, porcjami, w ciągu 2 godzin.

Po dodaniu ostatniej porcji glikolu 1,2-propylenowego podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 190—195°C i ogrzewa w atmosferze gazu obojętnego przez około 6 do 10 godzin do uzyskania żywicy o liczbie kwasowej około 30 mg KOH/1 g. Produkt reakcji chłodzi się do temperatury 70—80°C i rozpuszcza w stabilizowanym styrenie. Żywicę można rozpuszczać w styrenie w dowolnych stosunkach, a stosowane najkorzystniejsze dla lakierów elektroizolacyjnych proporcje wynoszą od 70:30 do 60:40 w procentach wagowych żywicy do styrenu. Lakier stabilizuje się przez dodatek 0,01 do 0,03% hydrochinonu oraz aktywuje przez dodatek 0,05 do 0,20% naftenianu kobaltu.

Do lakieru wytworzonego sposobem według wynalazku dodaje się bezpośrednio przed stosowaniem 1 do 4 procent wagowych nadtlenu organicznego o temperaturze krytycznej wyższej niż 80°C na przykład nadbenzoesanu III rzęd. butylu lub nadtlenu benzoilu. Lakier po wymieszaniu z nadtlakiem stosuje się do nasycania uzwojeń maszyn i aparatów elektrycznych klasy izolacji B, metodą zanurzeniową, próżniową lub próżniowo-ciśnieniową. Uzwojenia po nasyceniu lakierem suszy się w temperaturze 140°C, w czasie od 2 do 6 godzin zależnie od gabarytu uzwojenia.

Lakiery oparte na nienasyconych żywicach poliestrowych wytwarzanych sposobem według wynalazku charakteryzuje się zdolnością tworzenia bardziej elastycznych powłok lakierowych niż lakiery na niemodyfikowanych nienasyconych żywicach poliestrowych, krótszym czasem schnięcia niż lakiery na nienasyconych żywicach poliestrowych modyfikowanych dimeryzowanymi kwasami tłuszczowymi oraz dobrymi własnościami elektrycznymi, dużą zdolnością przesycania uzwojeń, a ponadto odpornością termiczną wymaganą dla materiałów elektroizolacyjnych klasy izolacji B.

W tablicy podaje się zestawienie własności lakieru opartego na żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku (A) w porównaniu z lakierem opartym na nienasyconej żywicy poliestrowej (B) oraz z lakierem z nienasyconej żywicy poliestrowej modyfikowanej dimeryzowanymi kwasami tłuszczowymi (C).

50
Przykład I. W reaktorze ze stali nierdzewnej zaopatrzonej w termometr, mieszało, doprowadzenie gazu obojętnego i chłodnicę ogrzewa się 591 kg bezwodnika kwasu ftalowego, 588 kg bezwodnika kwasu maleinowego, 118 kg oleju rycynowego i 118 kg oleju tungowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C, następnie podnosi się temperaturę do 160°C. W ciągu 2 godzin ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 160°C dodaje się porcjami 837 kg glikolu 1,2-propylenowego, następnie podnosi się temperaturę do 190°C i ogrzewa w atmosferze gazu obojętnego do osiągnięcia liczby kwasowej około 30 mg KOH/1 g. W czasie ogrzewania zawartość reaktora miesza się. Otrzymaną żywicę chłodzi się do temperatury 70—80°C i rozpuszcza w takiej ilości styrenu

Tablica

L. p.	Rodzaj oznaczenia	Własności lakieru		
		A	B	C
1.	Stan wyschnięcia powłoki lakierowej — na płytce stalowej lub tkaninie szklanej (grubość powłoki 0,055 mm) a — po przebywaniu w temperaturze 140°C w czasie 1 godziny i 30 minut b — po przebywaniu w temperaturze 140°C w czasie 3 godzin	powłoka wyschnięta „	powłoka wyschnięta „	odlep górnej powierzchni powłoki odlep górnej powierzchni powłoki
2.	Stan wyschnięcia lakieru w warstwie o grubości 3 mm a — po przebywaniu w temperaturze 140°C w czasie 1 godziny i 30 minut b — po przebywaniu w temperaturze 140°C w czasie 3 godzin	próbka lakieru wyschnięta, bez pęcherzy i pęknięć „	próbka lakieru wyschnięta, popękana „	odlep górnej powierzchni próbki odlep górnej powierzchni próbki
3.	Elastyczność powłoki lakierowej w temperaturze 20±5°C i wilgotności względnej powietrza 65±5% — powłoka lakierowa o grubości 0,055 mm na płytce stalowej wytrzymuje zginanie o 180° na sworzniu o średnicy (mm)	I	20	5
4.	Wytrzymałość dielektryczna w kV/mm	80	70	40
5.	Współczynnik stratności dielektrycznej przy częstotliwości 1 kHz	0,01	0,02	0,03
6.	Stabilność lakieru w temperaturze 20±2°C w godzinach	168	96	120

stabilizowanego, aby zawartość styrenu w gotowym produkcie wynosiła 30%. Do lakieru dodaje się 0,03% hydrochinonu, a bezpośrednio przed stosowaniem należy dodać 50-procentowy roztwór nadbenzoesanu III rzęd. butylu, w ilości 2 części wagowe na 100 części wagowych lakieru. Lakier można rozcieńczyć przez dodatek styrenu w ilości do 10% w uzależnieniu od technologii stosowania oraz od średnicy przewodu nawojowego użytego do nawinięcia nasyconego uzwojenia.

Przykład II. W warunkach opisanych w przykładzie I przeprowadza się reakcję poliestryfikacji: 444 kg bezwodnika kwasu ftalowego 48 kg kwasu adypinowego, 224 kg bezwodnika kwasu maleinowego, 144 kg oleju rycynowego, 144 kg oleju tungowego i 480 kg glikolu 1,2-propylenowego. Otrzymaną żywicę poliestrową rozpuszcza

się w styrenie, stabilizuje oraz stosuje w sposób podany w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych przez kondensację bezwodnika ftalowego i/lub kwasu adypinowego, oraz bezwodnika maleinowego z glikolem propylenowym, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się z dodatkiem oleju rycynowego i oleju tungowego, przy czym ilość stosowanego oleju rycynowego wynosi 1—30%, a tungowego 1—20% wagowych ogólnej ilości bezwodników kwasowych składających się z 0,4 do 0,6 mola bezwodnika maleinowego, 0,4 do 0,6 mola bezwodnika ftalowego, a dodatek kwasu adypinowego wynosi od 0 do 0,12 mola.