

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 565 743**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 08624**

⑤1 Int Cl⁴ : H 02 K 15/12; C 08 F 279/02; H 01 F 41/12.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 7 juin 1985.

③0 Priorité : US, 8 juin 1984, n° 618 841.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 13 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : WESTINGHOUSE ELEC-
TRIC CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Donald D. Jerson et James Francis
Chance.

⑦3 Titulaire(s) :

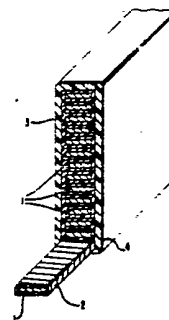
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrbur-
ger.

⑤4 Perfectionnements apportés à certains matériels électriques comportant un enroulement imprégné de résine.

⑤7 a. Matériels électriques comprenant une bobine de
conducteurs, isolés, allongés, imprégnés d'une résine.

b. Caractérisés en ce que cette résine contient un polybuta-
diène dont au moins 15 % est du polybutadiène-1,2; de 10 à
150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr
d'inhibiteur de polymérisation par radicaux libres, de 0,05 à
2,5 phr d'initiateur de polymérisation par radicaux libres, et
jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage.

c. L'invention s'applique à des perfectionnements apportés
à certains matériels électriques comportant un enroulement
imprégné de résine.



FR 2 565 743 - A1

D

" Perfectionnements apportés à certains matériels électriques comportant un enroulement imprégné de résine ".

L'invention concerne des pièces de
5 matériel électrique comportant un bobinage de conducteurs isolés allongés imprégnés avec une résine.

Quand on fabrique des bobines pour
moteur ou générateur, on enroule ou pose des fils isolés
pour former des bobines que l'on imprégne d'une résine,
10 dans un procédé connu, comme imprégnation par pression par le vide (VPI). La résine VPI remplit les interstices de la bobine, complétant l'isolation des fils, augmentant la résistance mécanique de la bobine et évitant que les fils séparés se frottent les uns contre les autres et usent
15 leur isolant.

Jusqu'à maintenant, on a utilisé, à
cet effet, différentes résines polyester et époxy. Bien que ces résines VPI fassent preuve d'un comportement satisfaisant, plusieurs de leurs propriétés ne sont pas
20 aussi bonnes qu'on le désire. Par exemple, une stabilité à la chaleur plus grande est désirable pour que la résine ne présente pas de défaillance électrique, ni mécanique aux températures élevées de fonctionnement des moteurs et générateurs. Il est aussi souhaitable d'arriver à de meilleures propriétés électriques, telles que la constance
25 diélectrique et le facteur de dissipation, aux températures élevées. Enfin, il serait souhaitable que les résines

VPI se gélifient plus rapidement, de façon qu'elles ne s'échappent pas des interstices de la bobine avant de prendre en gel.

Le dispositif du brevet U.S
N° 4 362 848 décrit des résines destinées à être utilisées pour la fabrication de stratifiés qui contiennent du polybutadiène et de l'acrylate de dicyclopentadiène.

En conséquence, l'invention réside en ce que l'on réalise un objet à usage électrique comprenant un bobinage d'un conducteur allongé, isolé, imprégné d'une résine qui contient un polybutadiène dont au moins 15 % est du polybutadiène-1,2 ; de 10 à 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr d'inhibiteur de polymérisation par radicaux libres, de 0,05 à 2,5 phr d'initiateur de polymérisation par radicaux libres, et jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage.

L'invention comprend aussi un procédé dans lequel on place cette bobine dans un vide partiel, l'immerge dans une résine qui comprend du polybutadiène dont au moins 15 % sont du polybutadiène-1,2, de 10 à 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr d'un inhibiteur de polymérisation par des radicaux libres, de 0,05 à 2,5 phr d'un initiateur de polymérisation par des radicaux libres, et jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage, une pression étant exercée sur la résine pour la pousser de force dans les interstices de la bobine, et cette résine étant polymérisée par chauffage entre 100 et 180°C pendant 2 à 16 heures.

Un autre objet de l'invention est une composition qui comprend du polybutadiène dont au moins 15 % est constitué par du polybutadiène-1,2, de 10 à 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr d'un inhibiteur de polymérisation par des radicaux libres, de 0,05 à 2,5 phr d'un initiateur de polymérisation par des radicaux libres, et jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage.

On a constaté qu'un fil enroulé, isolé, imprégné d'une certaine résine de polybutadiène particulière est supérieur à des enroulements analogues imprégnés avec des résines de polyester ou époxy VPI
5 actuellement utilisées. Les enroulements isolés suivant l'invention ont une plus grande stabilité à la chaleur, et de meilleures propriétés électriques à haute température telles que la constante diélectrique et le facteur de dissipation à 180 ou 200°C. On a constaté aussi que la
10 résine de polybutadiène particulière utilisée dans l'invention présente une durée de solidification en gel qui évite que la résine migre des vides de la bobine avant de se solidifier.

Afin de l'invention puisse être plus
15 nettement comprise on décrira ci-après, à titre d'exemples, des modes de réalisation appropriés avec référence à la figure jointe, qui est une vue isométrique, partiellement en coupe, d'une bobine imprégnée d'une résine de polybutadiène.

Dans la figure, les conducteurs 1
20 sont isolés individuellement avec un isolant 2, de préférence un ruban de mica. Les conducteurs sont juxtaposés et isolés collectivement avec un isolant 3 qui est aussi, de préférence, un ruban de mica. La résine VPI 4 de l'invention remplit tous les espaces qui se trouvent entre
25 les isolants et est aussi de préférence utilisée comme liant pour le ruban de mica.

La résine, qui sert à imprégner sous
pression par le vide, de l'invention, est une composition,
30 exempte de solvant, contenant du polybutadiène dont au moins 15 % en poids est de 1,2-polybutadiène. La partie restante du polybutadiène peut être du 1,4-polybutadiène, ou un polybutadiène cyclisé, mais, si la proportion de 1,2-polybutadiène est inférieure à 15 %, la résine sera
35 trop élastomérisée et on constatera une perte de stabilité

thermique et de résistance mécanique.

La composition comprend aussi de 10 à 150 phr (parties pour 100 parties de résine, où le terme "résine" représente le poids total de polybutadiène) d'acrylate de dicyclopentadiène. Si l'on utilise moins de 10 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, la viscosité de la résine sera trop élevée et celle-ci ne coulera pas facilement dans les interstices du bobinage. Et aussi, la durée de gélification sera trop longue, la résine polymérisée sera trop plastique et les propriétés mécaniques seront trop faibles. Si l'on utilise plus de 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, il pourra en résulter une diminution des propriétés thermiques. D'autres acrylates ont été essayés, mais on a constaté que l'acrylate de dicyclopentadiène est le seul acrylate qui donne la grande stabilité thermique, les bonnes propriétés électriques à haute température, et certaines des propriétés mécaniques à haute température que l'on demande à une résine VPI.

La composition comprend aussi de 0,005 à 0,75 phr d'un inhibiteur qui évite la polymérisation par des radicaux libres de la résine à la température ambiante. Si l'on utilise moins de 0,005 phr de l'inhibiteur, la résine peut se gélifier dans le récipient de réserve et si l'on en utilise plus de 0,75 phr, le temps nécessaire pour la gélification sera trop long. L'inhibiteur assure la vie en magasin et la stabilité dans le réservoir. Tout éliminateur de radicaux libres peut être utilisé comme inhibiteur et on peut citer les hydroquinone, anthraquinone, 2,6-di-t-butyl-paracrésol, méthyl-éthylhydroquinone, éther méthylique d'hydroquinone et t-butyl-catéchol. L'inhibiteur recommandé est le t-butyl-hydroquinone, car on a constaté qu'il donne de bons résultats.

Il faut aussi de 0,05 à 2,5 phr d'un catalyseur. Si l'on utilise moins de 0,05 phr de catalyseur, la polymérisation pourra ne pas être complète, et

si on en utilise plus de 2,5 phr, la résine pourra prendre en gel dans le récipient de stockage. Le catalyseur sera un initiateur de polymérisation à radicaux libres, de préférence un peroxyde à haute température. Les hydro-
5 peroxydes semblent donner de bons résultats, mais on préférera le peroxyde de dicumyle, car il donne de très bonnes propriétés à la chaleur, une longue durée en pot, pour le travail, et une bonne polymérisation. Comme autres peroxydes que l'on peut utiliser, on peut citer les peroxy-
10 des de ditert.butyle, peroxyde de benzoyle, peroxyde d'acétylbenzoyle, peroxyde de dinaphtoyle, et peroxyde de benzoyllauryle.

Il est compris aussi jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage. L'agent de couplage augmente la
15 liaison entre la résine polymérisée et le métal ou l'isolant dans la bobine. Les agents de couplage sont habituellement des composés qui possèdent à la fois un groupe réactif organique et un groupe réactif minéral, tel que différents types de silanes. Le silane préféré est le
20 vinyl-tris(métaméthoxyéthoxy) silane, car on a constaté qu'il est compatible avec les autres éléments de la composition. Une proportion d'agent de couplage supérieure à 2 phr n'est pas nécessairement nuisible, mais n'apportera aucun avantage supplémentaire.

25 Enfin, dans ces applications où l'on a besoin d'une faible viscosité, il est préférable d'introduire de 1 à 80 phr d'un monomère aromatique possédant 1 à 2 groupes vinyl. Plus de 80 phr augmente le temps nécessaire pour la gélification et diminue les propriétés,
30 mais moins de 1 phr n'aurait plus d'effet discernable. Si l'on n'a pas besoin que la viscosité soit faible, on n'introduit de préférence pas de monomère aromatique, car il pourrait abaisser les propriétés et augmenter le temps nécessaire pour la gélification. Le composé vinylique
35 possèdera seulement un unique cycle aromatique et possè-

dera 1 ou 2 groupes vinyl. Comme monomères vinyliques appropriés, on citera les vinyl-toluène, divinylbenzène, tert.-butyl-styrène, et styrène. Le monomère vinylique recommandé est le vinyl-toluène, car il assure le meilleur équilibre des propriétés pour l'utilisation dans des systèmes VPI.

La composition de l'invention ne comporte pas de solvant, car les solvants ou bien laisseraient des vides à l'intérieur de la résine lors de leur évaporation, ou bien abaisseraient la viscosité de la résine à tel point qu'ils s'échapperaient de la bobine avant que la résine soit polymérisée. Les siccatifs ne doivent pas non plus être compris dans la composition, car ils diminueraient la stabilité au stockage. Naturellement, les composés ioniques sont exclus, car ils diminueraient la constante diélectrique de la résine. La composition est préparée par simple mélange intime des différents composants jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange homogène.

La résine peut être appliquée aux conducteurs isolés quelle que soit la matière qui les constitue (normalement cuivre ou aluminium), et sur des isolants de type quelconque. Elle convient particulièrement avec les isolants en mica, dont le liant est un polybutadiène, car ce liant est compatible ou co-réactif avec la résine et l'on obtient ainsi de meilleures propriétés électriques. La bobine du moteur ou du générateur qui doit être imprégnée sous pression à l'aide du vide, est placée dans un caisson dans lequel on fait un vide partiel pour éliminer l'air qui se trouve dans les interstices de la bobine. On fait ensuite arriver la composition résineuse dans le caisson jusqu'à ce que la bobine soit immergée. On applique alors la pression sur la résine, pour la faire pénétrer de force dans les interstices de la bobine. On relâche la pression, laisse s'écouler l'excès de résine, et place la bobine dans un four où elle

est chauffée jusqu'à ce que la résine soit polymérisée. Normalement cela demande une température de 100 à 180°C environ pendant 2 à 16 heures.

L'invention est illustrée ci-après
5 avec référence aux exemples suivants :

Exemple 1 :

On a préparé la composition suivante,
(en parties en poids).

Le temps nécessaire pour la gélification à 125 et à 135°C a été mesuré en plaçant des échantillons de 10 g des résines dans des tubes à essais que l'on a plongés dans un bain d'huile de silicone à température contrôlée. La durée nécessaire pour la gélification a été arrêtée automatiquement, et la durée a été affichée en minutes au moyen d'un Sunshine Gel Meter auquel était fixée une baguette de verre.

Dans d'autres essais, on a fait polymériser des échantillons de 10 grammes de la composition sur une feuille d'aluminium dans une cuvette de façon à donner un échantillon de 57,2 mm de diamètre et environ 3,20 mm d'épaisseur. Le facteur de dissipation ($100 \times$ tangente A) et la constante diélectrique (ϵ') ont été mesurés à la température ambiante et à 150°C, après que les échantillons eussent été équilibrés à la chaleur pendant un minimum de 1 heure. Ces mesures ont été faites en utilisant le General Radio Capacitance Bridge, type 1611-B, sans protection annulaire de l'échantillon. Le tableau suivant présente les résultats de ces tests.

5

10

15

20

25

30

35

Propriétés	Compositions						
	A	B	C	D	E	F	G
Gel (A) 125°C (min)	8	27	55	11	10	--	--
Gel (A) 135°C (min)	8	11	22	--	--	14	17
% tan δ (A) 25°C	0,2	0,1	0,05	0,2	0,1	0,5	0,3
% tan δ (A) 150°C	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
ϵ' (A) 25°C	2,3	2,2	2,0	2,6	2,6	2,7	2,5
ϵ' (A) 150°C	2,5	2,4	2,4	2,6	2,6	2,7	2,9

Les viscosités des compositions poly-périsées ont été mesurées à la température ambiante (20 à 25°C), en utilisant le procédé Gardner-Holt-bubble. Le tableau ci-après donne les résultats :

5	<u>Composition</u>	<u>Visc. (cps)</u>
	A	600-800
	B	15-45
	F	200-400
	G	85-140
10	H	250
	I	165

Exemple 2 :

On a préparé un liant pour mica à partir de résines de polybutadiène ayant les compositions suivantes :

	<u>Matériels</u>	<u>adhésif</u>	<u>Liant Mica</u>
	"Ricon 150"	50	100
	"Ricon 160"*	50	---
20	acrylate de dicyclopentadiène	25	---
	triallylcyanurate	2,5	4
	Hexane	20	---
	Toluène	4,5	381
	5 % solution de t-butyl] hydroquinone dans le dibutylphthalate	2,4	1,9
25	Méthyl éthyl cétone	---	362
	Visc. (G. H. Bubble) 25°C	1300 cps	0,5 cps
		X	A-5

* Polybutadiène liquide à 80 % de solides dans l'hexane, présentant 90 % d'insaturation, 2, vendu par Colorado Chemical Specialties Inc.

Pour vérifier la compatibilité du liant pour mica de polybutadiène (30 % adhésif + 70 % liant) avec différents produits d'imprégnation de polybutadiène, on a examiné les durées de gélification et les

propriétés diélectriques d'échantillons de résine pure.

Les échantillons ont été préparés en mélangeant 36 % en poids du liant pour mica décrit ci-dessus avec 64 % en poids des résines VPI de l'exemple 1.

5 On a fait polymériser 10 g de chacun des mélanges dans une cuvette de pesée en aluminium avec un couvercle fait d'un verre de montre. Le cycle de polymérisation était de 2 heures à 105°C plus 4 heures à 135°C, plus de 8 heures à 160°C.

10 Le tableau suivant donne les résultats des essais qui ont été effectués sur les échantillons de résine pure polymérisés.

Composition	Gel Min/115°C	Température ambiante		100°C		150°C	
		100 X Tan δ	ε'	100 X Tan δ	ε'	100 X Tan δ	ε'
A	12,3	0,2	0,10	0,10	2,75	0,10	2,75
F	14,9	0,2	0,11	0,05	2,56	0,10	2,35
G	12,5	0,2	0,11	0,05	2,34	0,10	2,34
B	26,1	0,1	0,12	0,05	2,11	0,10	2,11

Exemple 3 :

Un papier de mica de 0,12 mm (0,005 inch) d'épaisseur et 1,10 m de large (45 inch) est enduit au rouleau avec le liant pour mica décrit dans l'exemple 2, contenant du polybutadiène, de façon à déposer environ 4 à 5 % en poids de résine solide par unité de poids du papier de mica. Le solvant du liant du mica a été évaporé et on a appliqué au rouleau l'adhésif décrit dans l'exemple 2, contenant aussi du polybutadiène, sur le papier au mica de façon à déposer de 2 à 5 % en poids environ de résine solide par unité de poids du papier. Le solvant qui se trouvait dans l'adhésif a été évaporé et le papier mica sec obtenu a été enroulé 5 fois et demie sur un tube de cuivre de 12,20 mm.

Les tubes ont été recouverts d'un ruban de verre de 0,25 mm destiné à servir d'armature de recouvrement pour protéger et isoler le mica contre une détérioration. Les tubes portant l'enroulement ont été imprégnés sous pression avec action du vide, en appliquant un vide de $\leq 6,665 \cdot 10^2$ Pa sur les tubes. La résine VPI a été introduite sous vide et ensuite, on appliqué une pression de 5,6 kg (cm²) ou $54,88 \cdot 10^4$ Pa. L'excès de résine a été chassé des tubes, et les tubes isolés ont été polymérisés à la chaleur dans un four à circulation d'air. On a préparé et utilisé, comme il est décrit ci-dessus, la résine VPI suivante (composition J) :

	<u>Composant</u>	<u>Parties en poids</u>
	"Ricon 150"	50
	acrylate de dicyclopentadiène	35
30	Vinyl toluène	15
	5 % solution de tert. butylhydroquinone dissous dans le dibutylphthalate	1
	2,5-diméthyl-2,5-bis (t-butylperoxy) hexane	0,7
	peroxyde de dicumyle	0,6
35	vinyl-tris (betaméthoxyéthoxy) silane	0,3

Cette composition a été testée par rapport à deux compositions du commerce. La première était une résine époxy anhydride, polymérisée vendue par Westinghouse Electric Corporation, sous la désignation "53841WS", et la seconde était une résine de polybutadiène réticulée au vinyltoluène vendue par Special Electric Company, Inc. sous la désignation de "Butex 365-5". Des tubes ont été préparés et testés comme il est décrit ci-dessus. Le tableau suivant donne les résultats des tests.

Résine VPI	% Tan δ 175°			
	Initial 1Kv 4Kv	30d 1Kv 4Kv	30d ② 1Kv 4Kv	50d ③ 1Kv 4Kv
"53841WS"	22,2 24,2	31,3 31,4	33,7 32,5	51,7 56,8
"Butex 365-5"	11,4 13,7	7,3 8,4	11,6 12,9	11,3 14,0
3	3,9 4,2	3,0 3,6	1,3 1,7	1,2 1,9

5
10
15
20
25
30
35

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Matériels électriques comprenant
une bobine de conducteurs isolés, allongés, imprégnés
d'une résine, caractérisés en ce que cette résine contient
5 un polybutadiène dont au moins 15 % est du polybutadiène-
1,2 ; de 10 à 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de
0,005 à 0,75 phr d'inhibiteur de polymérisation par radi-
caux libres, de 0,05 à 2,5 phr d'initiateur de polymérisa-
tion par radicaux libres, et jusqu'à 2 phr d'un agent
10 de couplage.

2°) Matériels suivant la revendication
1, caractérisés en ce que la résine contient de 1 à 80 phr
d'un monomère aromatique portant 1 à 2 groupes vinyl.

3°) Matériels suivant la revendication
15 2, caractérisés en ce que le monomère aromatique est le
vinyltoluène.

4°) Matériels suivant l'une quelcon-
que des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la
bobine de conducteur isolé allongé est un enroulement de
20 moteur ou de générateur.

5°) Matériels suivant l'une quelcon-
que des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que l'in-
hibiteur de polymérisation par des radicaux libres est la
tert.-butylhydroquinone.

6°) Matériels suivant l'une quelcon-
25 que des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que l'ini-
tiateur de polymérisation par radicaux libres est le
peroxyde de dicumyle.

7°) Matériels suivant l'une quelcon-
30 que des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que
l'agent de couplage est un silane.

8°) Matériels suivant la revendication
7, caractérisés en ce que le silane est le vinyl-tris
(bétaméthoxyéthoxy)silane.

9°) Matériels suivant l'une quelcon-

que des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que la résine a été imprégnée sous pression avec effet du vide, dans les interstices de la bobine de conducteur allongé isolé et polymérisé.

5 10°) Matériels suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que les conducteurs allongés sont isolés individuellement et collectivement.

10 11°) Matériels suivant la revendication 10, caractérisés en ce que l'isolation comprend du mica comportant un liant de polybutadiène.

15 12°) Matériels suivant la revendication 11, caractérisés en ce que le liant de polybutadiène comprend un polybutadiène dont au moins 15 % sont constitués par du polybutadiène-1,2, de 10 à 150 phr sont de l'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr, un inhibiteur de polymérisation par radicaux libres, de 0,05 à 2,5 phr, un initiateur de polymérisation par radicaux libres, et jusqu'à 2 phr, un agent de couplage.

20 13°) Procédé pour l'imprégnation sous pression avec utilisation du vide d'une bobine isolée, caractérisés en ce qu'on place cette bobine dans un vide partiel, l'immerge dans une résine qui comprend du polybutadiène dont au moins 15 % sont du polybutadiène-1,2, de 10 à 150 phr d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr d'un inhibiteur de polymérisation par des radicaux libres, de 0,05 à 2,5 phr d'un initiateur de polymérisation par des radicaux libres, et jusqu'à 2 phr d'un agent de couplage, une pression étant exercée sur la résine pour la pousser de force dans les interstices de la bobine, et cette résine étant polymérisée par chauffage entre 100 et 180°C pendant 2 à 16 heures.

30 14°) Composition caractérisée en ce qu'elle comprend du polybutadiène dont au moins 15 % est
35 constitué par du polybutadiène-1,2, de 10 à 150 phr

d'acrylate de dicyclopentadiène, de 0,005 à 0,75 phr
d'un inhibiteur de polymérisation par des radicaux libres,
de 0,05 à 2,5 phr d'un initiateur de polymérisation par
des radicaux libres, et jusqu'à phr d'un agent de couplage.

