

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 79 31657

⑤④ Isolatant pour bobinages à haute et moyenne tension, adhésif pour la préparation de cet isolant, et leurs procédés de fabrication.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 B 3/30.

②② Date de dépôt..... 26 décembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

⑦① Déposant : ALSTHOM-ATLANTIQUE, société anonyme, résidant en France.

⑦② Invention de : Alain Anton et Joël Thiriet.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Michel Dalsace, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Isolant pour bobinages à haute et moyenne tension, adhésif pour la
préparation de cet isolant, et leurs procédés de fabrication

La présente invention concerne un isolant pour bobinages à haute et moyenne tension, en particulier de machines électriques, comprenant un ruban à base de mica collé sur un support en tissu ou feutre de fibres de verre ou de résine synthétique à l'aide d'un adhésif comprenant le produit de condensation d'une polyamine avec une résine époxyde, ledit ruban étant, après enroulement sur un conducteur, imprégné d'une résine époxyde d'imprégnation. Elle porte en outre sur un adhésif pour le collage d'un ruban à base de mica (papier mica ou clivures de mica) sur un support constitué par un tissu ou un feutre de fibres de verre ou de résine synthétique, comprenant le produit de condensation ci-dessus. L'invention s'étend encore à des procédés de fabrication de cet adhésif et de cet isolant.

Pour les enroulements de machines à haute tension, l'isolation complète des conducteurs est réalisée avant introduction dans les encoches. La résine est introduite sous vide et sous pression dans le mur isolant obtenu par enveloppement des conducteurs à l'aide du ruban composite, et polymérisée sur chaque conducteur avant le bobinage de la machine.

Pour les machines à moyenne tension (de 1 à 6Kv) et certaines machines à haute tension (jusqu'à 15 Kv), quand leurs dimensions le permettent, le bobinage est effectué avec des conducteurs enveloppés dans un isolant micacé posé à sec. La machine complètement bobinée est ensuite imprégnée globalement par une résine sans solvant par un procédé dit "d'imprégnation globale", consistant en l'immersion de la machine dans la résine sans solvant et en un traitement par le vide et la pression spécifique de la machine et de la résine d'imprégnation utilisée.

Le support en tissu ou feutre de fibres de verre ou de résine synthétique a pour fonction de permettre au ruban à base de mica de supporter les efforts de traction lors de l'enrubannage à la main ou à la machine. Il constitue un renfort mécanique de l'isolant, ainsi qu'une voie de pénétration préférentielle de la résine de l'imprégnation, ce qui est particulièrement utile dans le cas d'isolations de forte épaisseur.

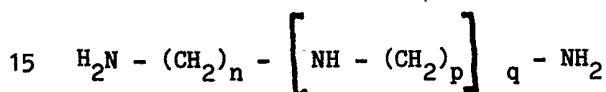
La demande de brevet allemand 1613 273 décrit des adhésifs comprenant le produit de condensation de polyamines avec des résines époxydes. Le nombre de fonctions oxyranes de ces dernières est supérieur au nombre de fonctions amines, de sorte que les produits de condensation sont à terminaison oxyrane, et que leurs fonctions amines sont secondaires ou tertiaires. Il convient alors d'utiliser des résines époxydes à masse moléculaire (et par suite équivalent époxyde) relativement bas pour éviter une viscosité trop élevée du milieu réactionnel de fabrication du produit de condensation. Mais ceci conduit en général à des produits peu condensés, pouvant même être visqueux ou liquides à la température ambiante, et facilement solubles. Ces produits de condensation sont appliqués sur le ruban isolant à l'état dissous. Or, il convient d'éviter toute migration du liant dans la cuve de la résine d'imprégnation, où il risquerait de gélifier celle-ci. il est particulièrement intéressant d'avoir des produits fortement condensés, solides, hautement réactifs, ne risquant pas de diffuser dans la résine d'imprégnation à des températures inférieures à la température de gélification.

La stoechiométrie utilisée pour des condensats amine-résine époxyde du brevet allemand 1613 273 conduit à des produits à terminaison oxyrane. Ces groupements terminaux n'ont aucune action catalytique sur la réaction de durcissement époxyde-anhydride d'acide de la résine d'imprégnation. Aussi, l'activation de cette réaction ne se fait que par l'intermédiaire de quelques groupements amines secondaires ou tertiaires situés en cours de chaîne du polycondensat, donc moins accessibles et moins réactifs.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus. Le produit de condensation obtenu est franchement solide à la température ambiante et peut être appliqué à l'état solide sur le ruban isolant, en étant cependant rapidement soluble dans la résine époxyde d'imprégnation à partir de 80°C, qui est en général la température de gélification adoptée pour cette résine. Le produit de condensation obtenu a des terminaisons amines primaires et peut contenir des fonctions amines secondaires et tertiaires en cours de chaîne, ce qui le rend particulièrement réactif au niveau de la fonction

oxyrane de la résine d'imprégnation, et lui confère un effet accélérateur au niveau de la réaction époxyde-anhydride d'acide de la résine d'imprégnation. De cette façon il est possible d'obtenir une gélification rapide de la résine d'imprégnation et ainsi de limiter au maximum les pertes de résine au moment de la cuisson des matériels imprégnés. La présente invention a encore pour but de procurer un produit de condensation qui assure un collage du ruban à base de mica sur le support en très faible quantité, sans solvant, tout en procurant une bonne cohésion du ruban micacé obtenu. Elle a enfin pour but de fournir un adhésif qui ne forme pas un film continu qui nuirait à la porosité du ruban micacé.

L'isolant selon l'invention est caractérisé en ce que la polyamine destinée à être condensée avec une résine époxyde pour former le produit de condensation est de formule générale.



dans laquelle n et p sont des nombres entiers de 1 à 5, et q est un nombre entier de 0 à 5, en ce que la résine époxyde à condenser avec la polyamine est une résine époxyde solide du bisphénol A ayant deux groupes oxyrane en bout de chaîne et d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1500, ou bien une résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde compris entre 150 et 300, ou un mélange de ces deux dernières, et en ce que les quantités respectives de polyamine et de résine époxyde à condenser sont telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines.

Il répond en outre de préférence à au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- Le produit de condensation de la polyamine avec la résine époxyde est de point de fusion compris entre 75° et 160°C environ.
- La polyamine est la diéthylène triamine ou le tétraéthylène pentamine.
- La résine époxyde à condenser avec la polyamine est une résine époxyde solide du bisphénol A d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1000.
- La résine époxyde d'imprégnation est une résine époxyde cycloaliphatique mélangée d'une quantité équivalente d'un anhydride d'acide

liquide.

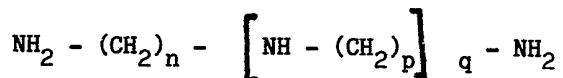
- La résine époxyde d'imprégnation est une résine époxyde du bisphénol A mélangée d'une quantité équivalente d'un anhydride d'acide liquide.

- L'anhydride d'acide liquide est choisi dans le groupe comprenant
5 les anhydrides méthyl-tétrahydrophthalique, méthyl-hexahydrophthalique, méthyl-nadic, méthyl-himic.

L'invention s'étend en outre à un matériau adhésif pour le collage d'un ruban à base de mica sur un support en tissu ou feutre au cours de la fabrication d'un isolant pour bobinages à haute et
10 moyenne tension, caractérisé en ce qu'il comprend le produit de condensation d'une polyamine de formule générale $H_2N - (CH_2)_n -$
 $[NH - (CH_2)_p]_q - NH_2$, dans laquelle n et p sont des nombres entiers de 1 à 5, et q est un nombre entier de 0 à 5, et d'une résine époxyde
15 solide du bisphénol A ayant deux groupes oxiranes en bout de chaîne et d'équivalent époxyde entre 400 et 1500, ou bien d'une résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde entre 150 et 300, ou encore d'un mélange de ces deux dernières, les quantités relatives de polyamine et de résine époxyde étant telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines.

20 Le procédé de fabrication d'un tel matériau adhésif, selon l'invention, est caractérisé en ce que

a) l'on condense par chauffage dans un solvant une polyamine de formule générale



25 dans laquelle n et p sont des nombres entiers compris entre 1 et 5, et q est un nombre entier compris entre 0 et 5, avec une résine époxyde solide du bisphénol A ayant deux groupes oxiranes en bout de chaîne et d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1500, ou bien avec une
30 résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde compris entre 150 et 300, ou un mélange de ces deux dernières, les quantités respectives de fonctions amines de la polyamine et de fonctions oxiranes de la résine époxyde étant telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines,

b) l'on coule le produit de condensation obtenu, le refroidit et le réduit en poudre.

Le procédé de fabrication de l'isolant selon l'invention est caractérisé en ce que l'on applique le matériau adhésif tel que défini
5 précédemment à l'état de poudre en quantité comprise entre 2 et 20 grammes/m², pour coller après chauffage un ruban à base de mica sur un support en tissu ou feutre de fibres de verre ou de résine synthétique, en ce que l'on entoure les conducteurs à isoler à l'aide du ruban composite obtenu, et en ce que l'on imprègne le ruban composite d'iso-
10 lation, à chaud, par une résine époxyde d'imprégnation, puis les laisse se refroidir.

Il est décrit ci-après, à titre d'exemple et en référence aux figures du dessin annexé, la préparation de divers produits de condensation formant matériaux adhésifs au cours de la fabrication d'isolants
15 selon l'invention, ainsi que les propriétés de résines d'imprégnation essayées avec de tels produits de condensation .

EXEMPLE 1

On introduit dans 100 parties en poids d'un solvant aromatique (toluène) 100 parties en poids d'une résine époxyde du bisphénol A,
20 d'équivalent époxyde 500 environ, et 20 parties en poids de diéthylène triamine. On porte à ébullition à reflux à 60° - 70°C pendant 4 à 5 heures le mélange, puis on élève la température jusqu'à distillation complète du solvant et de l'excès d'amine. Le produit restant est alors coulé à chaud, refroidi et broyé. Son point de fusion est d'environ
25 80°C.

EXEMPLE 2

On procède de même que dans l'exemple 1 avec 100 parties en poids de solvant, 100 parties en poids d'une résine époxyde du bisphénol A d'équivalent époxyde 900 environ et 12 parties en poids
30 de diéthylène triamine. Le point de fusion du produit d'addition obtenu est d'environ 120°C.

EXEMPLE 3

On procède de même que dans l'exemple 1 avec 100 parties en poids de solvant, 100 parties en poids d'une résine époxyde du bis-phénol A d'équivalent époxyde 500 environ et 32 parties en poids de tétraéthylène pentamine. Le point de fusion du produit obtenu est d'environ 85°C.

Les produits adhésifs en poudre obtenus dans les exemples ci-dessus, amenés à une granulométrie comprise entre 100 et 400 microns, sont utilisés pour coller du papier de mica ou des clivures de mica sur un support, à raison de 2 à 20g par mètre carré à l'aide d'un applicateur spécial. Le support et le papier de mica ou les clivures de mica sont collés l'un à l'autre à chaud. La quantité d'adhésif utilisée doit être la quantité minimale nécessaire pour assurer une bonne adhésion entre le mica et son support.

De cette manière, l'accélérateur de polymérisation constitué par les fonctions amines du produit de condensation est fixé dans le ruban composite d'isolation et ne migre pas dans la résine du bain d'imprégnation, même à des températures de l'ordre de 60°C.

EXEMPLE 4

On met en contact avec le ruban composite comprenant l'adhésif selon l'exemple 1, une résine époxyde cycloaliphatique d'équivalent époxyde environ 160, mélangée avec une quantité équivalente d'anhydride méthyl-hexahydrophthalique.

La figure 1 du dessin représente la variation en fonction du temps T (en heures) de la viscosité η à 80°C en centiposes du bain de résine (qui constitue un indice de la réactivité de la résine).

La courbe 1 en trait interrompu représente la variation de viscosité de la résine neuve.

La courbe 2 en trait plein représente la variation de la viscosité de la résine préalablement mise en contact sous vide et pression par l'intermédiaire d'un ruban composite avec l'adhésif selon l'exemple 1, pendant 6 cycles de 4 heures à 40°C. On ne constate pas d'évolution de la réactivité de la résine de la cuve de stockage, donc pas de migration de l'adhésif dans la résine lors des imprégnations.

En suivant l'évolution de la viscosité à 20°C de la résine de cet exemple avant imprégnation et après imprégnation de barres fabriquées avec un ruban comportant l'adhésif selon l'exemple 1 (pendant 6 cycles de 4 heures à 40°C), on observe que les valeurs de la viscosité ne sont pas modifiées (290 cps initialement, 290 cps après 24h, 330 cps après 100h, 480 cps après 500h).

La figure 2 représente l'évolution du pourcentage d'insoluble de la même résine à 80°C en fonction du temps T (en heures), mesuré par extraction par un mélange d'isopropanol (50% en volume) et de toluène, cette résine ayant été en contact d'une part avec un ruban poreux comportant un adhésif sans effet catalytique (courbe 1 en trait interrompu), d'autre part avec un ruban comportant l'adhésif selon l'exemple 1 (courbe 2 en trait plein). On voit l'effet accélérateur de l'adhésif sur la résine, entraînant sa gélification.

15 EXEMPLE 5

On met en contact avec le ruban composite comprenant l'adhésif selon l'exemple 2 une résine époxyde du bisphénol A d'équivalent époxyde environ 180, mélangée avec une quantité équivalente d'anhydride méthyl-hexahydroptalique.

La figure 3 représente la variation en fonction du temps T (en heures) de la viscosité η à 80°C (en centipoises) du bain de résine. La courbe 1 en trait interrompu représente la variation de la viscosité de la résine neuve. La courbe 2 en trait plein représente la variation de la viscosité de la résine préalablement mise en contact sous vide et pression par l'intermédiaire d'un ruban composite avec l'adhésif selon l'exemple 2, pendant 6 cycles de 4 heures à 40°C. On ne constate pas non plus d'évolution de la réactivité de la résine de la cuve de stockage, donc pas de migration de l'adhésif dans la résine lors des imprégnations.

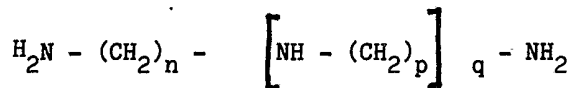
La figure 4 représente l'évolution du pourcentage d'insoluble de la même résine à 80°C en fonction du temps T (en heures), mesuré par extraction par un mélange d'isopropanol (50% en volume) et de toluène, cette résine ayant été en contact d'une part avec un ruban poreux comportant un adhésif sans effet catalytique (courbe 1 en

trait interrompu) et d'autre part avec un ruban comportant l'adhésif selon l'exemple 2 (courbe 2 en trait plein).

Bien que l'adhésif et son procédé de préparation qui viennent d'être décrits en référence aux exemples paraissent des formes de réalisation préférables de l'invention, on comprendra que diverses modifications peuvent leur être apportées sans sortir du cadre de l'invention. En particulier, d'autres polyamines que la diéthylène triamine et la tétraéthylène pentamine, notamment la triéthylène tétramine, pourraient convenir.

REVENDEICATIONS

- 1/ Isolant pour bobinages à haute et moyenne tension, en particulier de machines électriques, comprenant un ruban à base de mica collé sur un support en tissu ou feutre de fibres de verre ou de résine synthétique, à l'aide d'un adhésif comprenant le produit de condensation d'une polyamine avec une résine époxyde, ledit ruban étant, après enroulement sur un conducteur, imprégné d'une résine époxyde d'imprégnation, caractérisé en ce que la polyamine est de formule générale



- 10 dans laquelle n et p sont des nombres entiers de 1 à 5, et q un nombre entier de 0 à 5, en ce que la résine époxyde à condenser avec la polyamine est une résine époxyde solide du bisphénol A ayant deux groupes oxiranes en bout de chaîne et d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1500,
- 15 ou bien une résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde compris entre 150 et 300, ou un mélange de ces deux dernières, et en ce que les quantités respectives de polyamine et de résine époxyde à condenser sont telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines.
- 20 2/ Isolant selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit produit de condensation de la polyamine avec la résine époxyde est de point de fusion compris entre 75° et 160°C environ.
- 3/ Isolant selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la polyamine est la diéthylène triamine ou le tétraéthylène pentamine.
- 25 4/ Isolant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la résine époxyde à condenser avec la polyamine est une résine époxyde solide du bisphénol A d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1000.
- 5/ Isolant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la résine époxyde d'imprégnation est une résine époxyde cycloaliphatique mélangée d'une quantité équivalente d'anhydride d'acide liquide.
- 30 6/ Isolant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce

que la résine époxyde d'imprégnation est une résine époxyde du bisphénol A mélangée d'une quantité équivalente d'anhydride d'acide liquide.

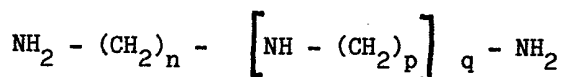
7/ Isolant selon les revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que
5 l'anhydride d'acide liquide est choisi dans le groupe comprenant les anhydrides méthyl-tétrahydrophthalique, méthyl-hexahydrophthalique, méthyl-nadic, méthyl-himic.

8/ Matériau adhésif pour le collage d'un ruban à base de mica sur
un support en tissu ou feutre au cours de la fabrication d'un isolant
10 pour bobinages à haute et moyenne tension, caractérisé en ce qu'il comprend le produit de condensation d'une polyamine de formule générale

$$H_2N - (CH_2)_n - \left[NH - (CH_2)_p \right]_q - NH_2$$
 dans laquelle n et p sont des nombres entiers de 1 à 5, et q est un nombre entier de 0 à 5, et d'une résine époxyde solide du bisphénol A ayant deux groupes
15 oxiranes en bout de chaîne et d'équivalent époxyde entre 400 et 1500, ou bien d'une résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde entre 150 et 300, encore d'un mélange de ces deux dernières, les quantités relatives de polyamine et de résine époxyde étant telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines.

20 9/ Procédé de fabrication du matériau adhésif selon la revendication 8, caractérisé en ce que

a) l'on condense par chauffage dans un solvant une polyamine de formule générale



25 dans laquelle n et p sont des nombres entiers compris entre 1 et 5, et q est un nombre entier compris entre 0 et 5, avec une résine époxyde solide du bisphénol A ayant deux groupes oxiranes en bout de chaîne et d'équivalent époxyde compris entre 400 et 1500, ou bien avec une résine époxyde novolaque d'équivalent époxyde compris entre 150 et 300,
30 ou un mélange de ces deux dernières, les quantités respectives de fonctions amines de la polyamine et de fonctions oxiranes de la résine époxyde étant telles qu'il subsiste dans le produit de condensation un excès de fonctions amines,

b) l'on coule le produit de condensation obtenu, le refroidit et le réduit en poudre.

10/ Procédé de fabrication de l'isolant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on applique le matériau adhésif selon la
5 revendication 8 à l'état de poudre, en quantité comprise entre 2 et 20 grammes/m², pour coller après chauffage, un ruban à base de mica sur un support de fibres de verre ou de résine synthétique, en ce que l'on entoure les conducteurs à isoler à l'aide du ruban composite obtenu, et en ce que l'on imprègne le ruban composite
10 d'isolation, à chaud, par une résine époxyde d'imprégnation, puis les laisse se refroidir.

FIG. 1

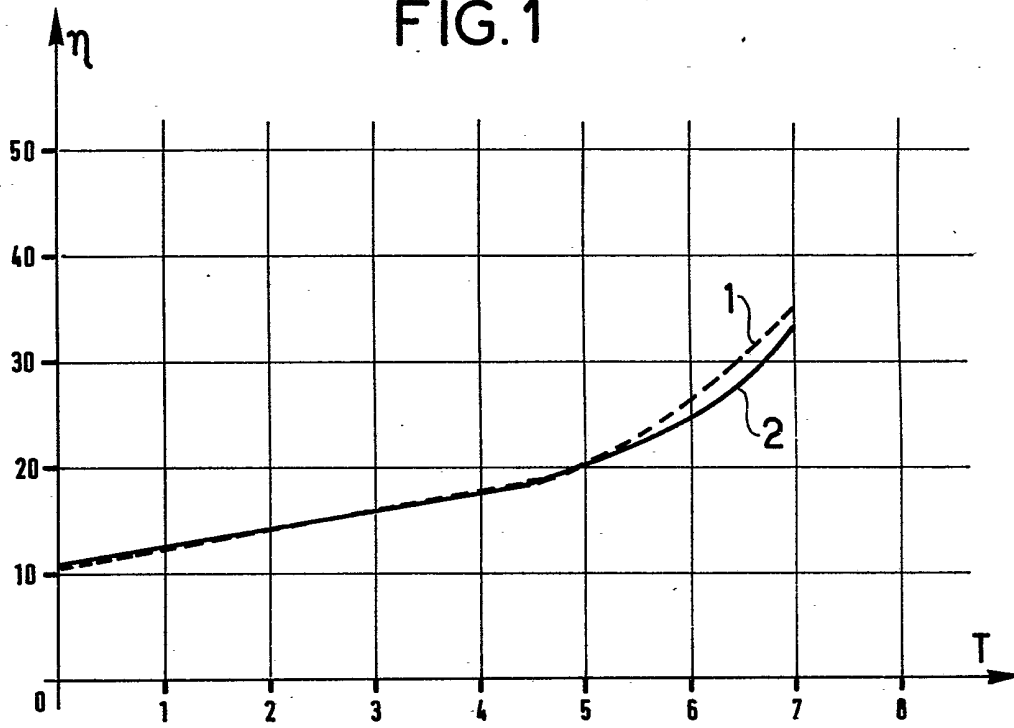


FIG. 2

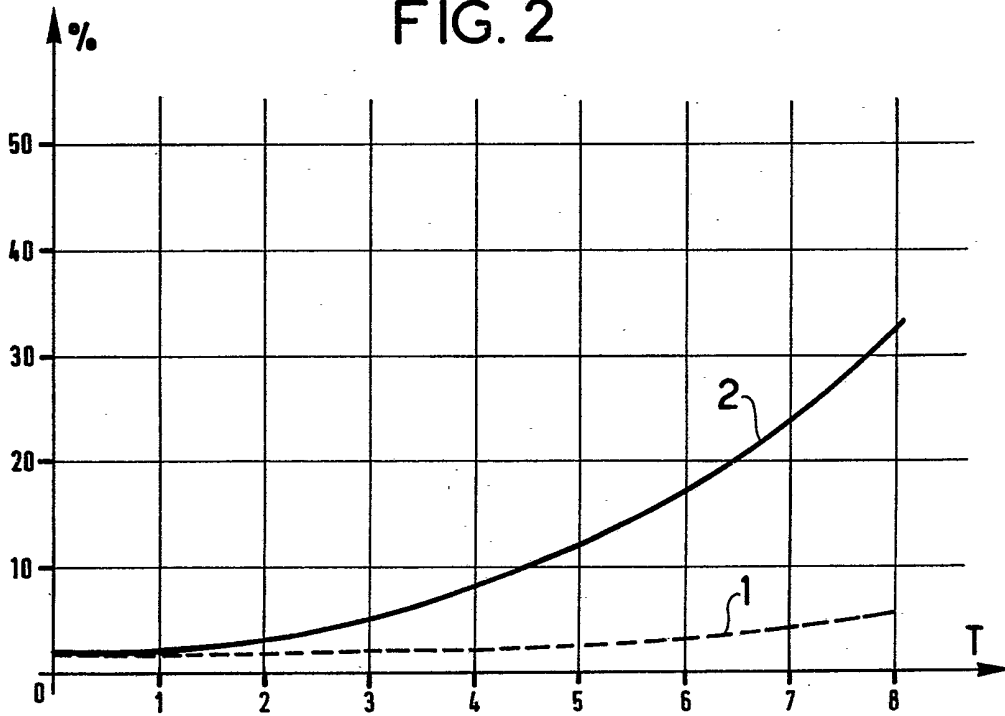


FIG. 3

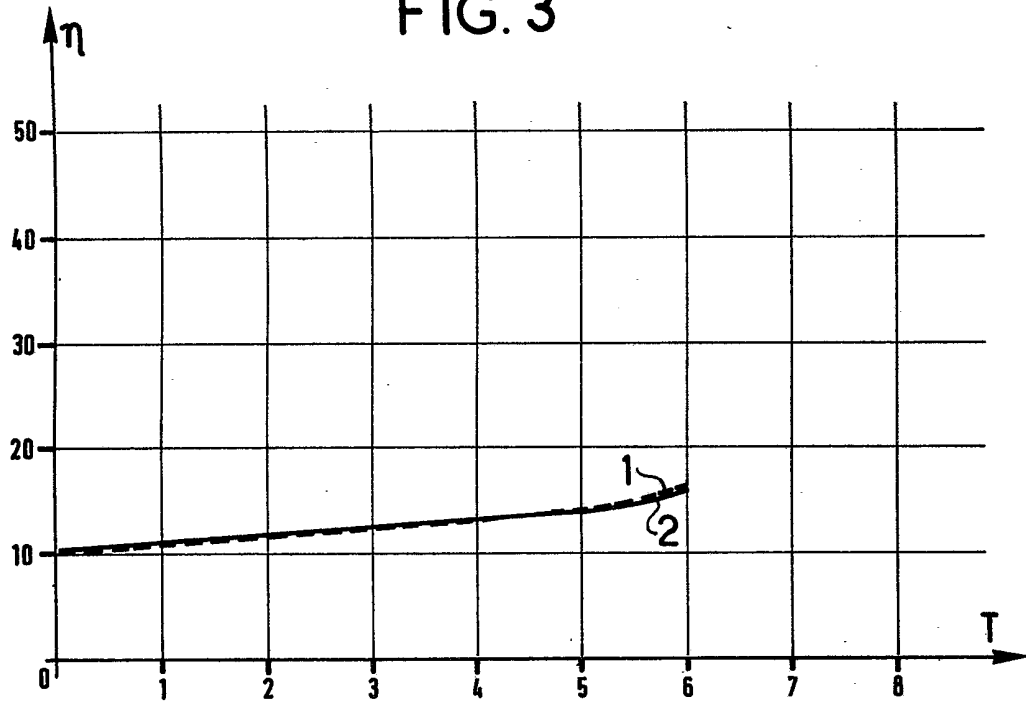


FIG. 4

