



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202970

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 18 06 79
/21/ /PV 4196-79/

(51) Int. Cl.³
C 09 D 5/25

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

MATULAY DUŠAN ing. a BÍNOVÁ GABRIELA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Elektroizolačný teplovzdorný impregnačný lak a spôsob výroby tohoto laku

1

Vynález sa týka elektroizolačného impregnačného laku na báze modifikovanej polyesterovej živice, ktorého trvalá prevádzková teplotná odolnosť bezpečne dosahuje 200 °C a je vhodný predovšetkým na impregnáciu vinutí elektrických strojov so zvlášť vysokými nárokmi na elektrické, mechanické a aplikačné vlastnosti, ako sa požadujú napríklad u motorov trakčných, žeriavových, valčekových.

Pre konštrukciu elektrických strojov sa požadujú izolačné materiály pokiaľ možno s čo najvyššou teplotnou odolnosťou, pretože tým sa umožňuje výroba strojov s vyššou životnosťou pri zachovaní pôvodných rozmerov, alebo podstatné zmenšenie ich rozmerov, čo sa prejaví značnými úsporami na konštrukčných materiáloch, na prácach, produktivite a ďalšími technickými výhodami pri ich aplikácii.

V izolačných systémoch teplotnej triedy H sa ako impregnačné laky používajú prevažne silikónové typy. Ich nevýhodou je ich obmedzená použiteľnosť v kombinácii s ostatnými druhmi obvyklých izolantov systému, ich vysoká teplota vytvrdzovania, 200 až 250 °C, a v porovnaní s inými typmi lakov aj ich relatívne vysoká cena. Ide tu pritom o izolačné systémy najmä u strojov, kde sa kladú mimoriadne vysoké nároky na teplotnú odolnosť pri súčasnom spojení s požiadavkami na dosiahnutie vysokej mechanickej a elektrickej pevnosti, dlhej životnosti, prevádzkovej spoľahlivosti, atd., čo je zvlášť dôležité napríklad u trakčných a žeriavových motorov, u motorov pre pohony v hutiach, baniach, na valcových tratiach.

V dôsledku trendu racionalizácie výroby elektrických točivých strojov a zvyšovania požiadaviek na rozšírenie aplikácie izolantov s vysokou teplotnou odolnosťou, elektrotechnika sa stala jedným z hlavných iniciátorov výskumu novej skupiny teplotne odolných polymérov, ktoré majú v reťazci zabudované aromatické a heterocyklické kruhy, obsahujúce najmä atómy dusíka. U impregnačných lakov za relatívne najslubnejšie v uvedenom smere možno považovať predovšetkým typy na báze modifikovaných esterimidových živíc. U všetkých známych výrobkov tohto druhu sa však nateraz ešte prejavuje rad závažných nedostatkov, hlavne technického,

výrobného, technologického, aplikačného a ekonomického charakteru, v dôsledku ktorých praktické možnosti ich širšieho a efektívneho uplatnenia zostávajú obmedzené. Sú to najmä okolnosti súvisiace s ich relatívne ešte stále vysokou cenou, s náročnou a problematickou výrobou v požadovanej kvalite, aplikačnými vlastnosťami. Ich teplotná odolnosť dosahuje síce teoreticky aj 180 °C, ale z hľadiska trvalých elektrických a mechanických vlastností sa tu negatívne prejavujú najmä dôsledky starnutia, účinky preťaženia, miera hmotnostných úbytkov, negatívne pôsobenie odštepných a komponentných zložiek na lakovú izoláciu vodičov vinutia. Príprava týchto typov lakov je pritom veľmi náročná, mimoriadne záleží na voľbe druhov a kvalite surovín, na ich spracovaní, na voľbe a riadení reakčných procesov pri syntéze, ale rovnako aj na podmienkach pri aplikácii hotových výrobkov, čo sa potom v značnej miere odráža na konkrétnych výsledkoch, t. j. na nedostatočnej reprodukovateľnosti podľa požiadaviek, nerovnomernosti u dosahovanej kvality, na neefektívnosti z ich uplatnenia, atď., a to obvykle s rovnako negatívnym dopadom pre výrobcov aj užívateľov, producentov i spotrebiteľov.

Prítom je známe, že požiadavky na kvalitatívne a aplikačné vlastnosti lakov impregnačného typu sú zvlášť náročné a rozhodujúce pre používateľov, lebo títo musia zabezpečiť rozhodujúce finálne vlastnosti pre odberateľov, pričom ide o závažné funkčné a ostatné náležitosti rôzneho charakteru, ktoré tu musia byť splnené súčasne. Bezpodmienečne sa napríklad vyžaduje, aby okrem dosiahnutia mechanického spevnenia celého izolačného systému v kompaktný celok, impregnant zostal inertný voči akýmkoľvek iným zložkám pri aplikácii aj počas prevádzky zariadenia, aby v maximálnej miere zostal odolný voči vlhkosti, voči agresívnym vplyvom z okolia, voči kovovému a uhlíkovému prachu, aby sa dosiahla a zachovala vysoká mechanická a elektrická pevnosť aj pri najvyšších prevádzkových teplotách, resp. aby zmena týchto vlastností v závislosti od teploty a teplotného starnutia bola minimálna, aby sa dosiahla a zachovala odolnosť proti odstredivým silám, proti teplotnému preťaženiu.

Je všeobecne známe, že u jestvujúcich doterajších riešení sú splnené len niektoré požiadavky, len v určitých smeroch a obvykle stále iba v nedostačujúcej miere, čím nemôžu byť uspokojené nároky a potreby praxe, kde sa čím ďalej tým viac požadujú komplexné riešenia, ktoré by boli dostatočne efektívne po stránke technickej, technologickej, aplikačnej i ekonomickej.

Nevýhody a nedostatky doterajšieho stavu sa v podstatnej miere odstraňujú riešením podľa vynálezu, ktorým je daný elektroizolačný teplovzdorný impregnačný lak na báze roztoku modifikovanej polyesterimidovej živice a s obsahom podielov sietujúcich a vytvrdzovacích zložiek, kde v nefenolickom polárnom rozpúšťadle rozpustená živica zložená obsahuje podiel 15 až 40 hmot. % aromatického imidu, ktorý je naviazaný karboxylovými skupinami diimiddikarbónovej kyseliny na hydroxylové skupiny polyesteru, v ktorom kyselina izoftálová tvorí najmenej 20 hmot. % kyslej zložky a prítom ďalšími zložkami polyesteru sú alkylderiváty aromatických dikarbónových kyselín, jednofunkčné masťné kyseliny prevažne nasýteného charakteru v množstve 5 až 20 hmot. % a podiel 5 až 40 hmot. % dvojfunkčných a trojfunkčných alkoholov, z ktorých jedným je trishydroxyetylizokyanurát, sietujúcou zložkou laku je prítom blokovaný aromatický polyizokyanát a katalyzátorom vytvrdzovacej reakcie je prísada typu bázičských zlúčenín.

Vhodnou konkretizáciou je prítom také riešenie podľa vynálezu, kde v pomere počítanom na teoretickú hodnotu hydroxylových skupín polyesterimidovej živice zložky laku, sietujúcou zložkou laku je podiel 25 až 50 hmot. % polymérneho, čiastočne blokovaného diizokyanátu, a v pomere počítanom na obsah kovu v živici, katalyzátorom vytvrdzovacej reakcie je podiel 0,02 až 0,1 hmot. % zlúčenín alebo komplexov kovov, výhodne oktoátu zinočnatého. Výroba elektroizolačného teplovzdorného impregnačného laku sa podľa vynálezu výhodne realizuje postupom, ktorý je charakterizovaný tým, že dvojestupňovou alebo trojestupňovou syntézou sa najskôr pripraví polyester, ku ktorému sa v nasledujúcom stupni pridávajú suroviny na prípravu diimiddikarbónovej kyseliny, pričom sa postupuje takým sledom operácií, že v prvom stupni sa preesterifikuje dimetyltereftalát s polyolmi pri 150 až 230 °C do 70- až 95-percentnej konverzie funkčných skupín za prítomnosti kyslého katalyzátora, napríklad octanu zinočnatého, v nasledujúcom, druhom stupni sa buď na oligomér z predchádzajúcej reakcie priamo naviaže jednofunkčná masťná kyselina pri 180 až 250 °C, číslo kyslosti v reakčnej zmesi sa zníži na 3 až 20 mg KOH/g a potom sa pridá kyselina izoftálová, alebo sa pridá súčasne kyselina izoftálová a reakcia sa vedie pri 180 až 250 °C do poklesu čísla kyslosti na 3 až 20 mg KOH/g a v nadväzujúcom stupni sa potom polyester a diimiddikarbónová kyselina, vzniklá z trimellitového anhy-

dridu a aromatického diaminu, polykondenzuje pri teplote 120 až 250 °C v prítomnosti kovových solí organických kyselín ako katalyzátora až do vyčistenia reakčnej zmesi, pričom trimellitový anhydrid a aromatický diamin sa pridávajú do roztaveného polyesteru, výhodne najmenej v dvoch častiach, a do roztoku výsledného živničného produktu sa potom pridá zložka sietujúca a katalyzátor vytvrdzovacej reakcie pri teplote maximálne 80 °C.

Pre syntézu polyesterovej a imidovej štruktúrálnej časti polymérneho reťazca je v zásade možné použiť rad dostupných východiskových surovín a primerané výrobné postupy. Trvalá teplotná odolnosť a mechanické vlastnosti polyesterimidových lakov daného typu závisia najmä od hmotnostného podielu imidovej zložky v laku a od jej štruktúry a spôsobu zabudovania do polyesterimidového polyméru, pričom ale vyššie spomenuté vlastnosti vo veľmi rozhodujúcej miere ovplyvňuje aj polyesterová zložka. Špecifickým problémom je miera rozpustnosti v benzénových uhľovodíkoch, esteroch, alkoholoch, ketónoch a éteroch, ktorý sa vyriešil zabudovaním dlhého alifatického reťazca do štruktúry polyesterimidovej živice, a to buď do jej polyesterovej alebo imidovej zložky. Pre prípravu polyesteru sú vhodné napríklad monokarbónové kyseliny s 6 až 24 uhlíkovými atómami v molekule.

Prednosť sa dáva kyselinám s prevažne nasýtenými mastnými zvyškami a s čiastočne rozvetveným uhľovodíkovým reťazcom, akými sú napríklad syntetické mastné kyseliny, mastné kyseliny rastlinných a živočíšnych olejov, pričom okrem kyselín je možné použiť prípadne aj mastný alkohol. Do imidovej zložky možno napríklad zabudovať alifatický reťazec použitím mastného amínu.

Charakter a množstvo alifatického reťazca v štruktúre polyester-imidovej živice však nepriaznivo ovplyvňuje i teplotnú odolnosť výsledného materiálu, preto je vhodné zabudovať do štruktúry len také množstvo tejto zložky, aby sa získala požadovaná rozpustnosť živice a zabezpečila sa znášateľnosť so sietujúcimi zložkami. Štruktúrálny typ polyesteru uplatnený v riešení podľa vynálezu umožňuje pri zachovaní požiadavky vhodnej rozpustnosti polyesterimidovej živice a jej znášateľnosti so sietujúcou zložkou, dosiahnutie zvlášť vysokej teplotnej odolnosti.

P r í k l a d 1

Podiel 136 g dimetyltereftalátu, 34 g etylénglykolu, 46 g glycerínu, 92 g trishydroxyetyl-izokyanurátu a 0,18 octanu zinočnatého sa preesterifikuje za miešania pod inertnou atmosférou pri teplote 160 až 180 °C tak dlho, kým sa nedosiahne index lomu odobratej vzorky pri teplote 20 °C v rozmedzí 1,5420 až 1,5430, čo zodpovedá koncentrácii hydroxylových skupín v reakčnej zmesi 15 až 17 %. Pri 85-percentnej konverzii funkčných skupín oddestiluje z reakčnej zmesi cca 38 g metanolu. Po dosiahnutí predpísaného indexu lomu sa do reakčnej zmesi pri teplote 180 °C pridá 43 g stearínu a 50 g kyseliny izoftálovej. Teplota sa postupne zvýši na 220 °C a udržiava sa do poklesu čísla kyslosti reakčnej zmesi na 14 až 17 mg KOH/g. Z reakčnej zmesi sa vydestiluje pri 100-percentnej konverzii 13,7 g vody a koncentrácia hydroxylových skupín v reakčnej zmesi poklesne na 6,7 až 7,5 percent.

K polyesteru ochladenému na 160 °C sa potom pridajú na trikrát suroviny pre vznik imidovej zložky, t. j. prvý podiel 40 percent, druhý a tretí podiel po 30 percent. Celkovo sa pridá 66 g trimellitového anhydridu, 34 g 4,4'-diamínodifenylmetánu a 0,84 g dihydrátu octanu kademnatého ako katalyzátora. Každý diel sa nechá reagovať 15 minút pri teplote 190 °C, potom sa teplota zvýši až do 230 °C na tak dlho, až číslo kyslosti živice klesne pod 10 a koncentrácia hydroxylových skupín poklesne na 3,8 až 4,8 percent. Takto pripravená polyesterimidová živica sa rozriedi pri teplote 190 °C na 40-percentný roztok so zmesou rozpúšťadiel cyklohexanon-xylén. Na 1 000 g tohto roztoku sa pridá 175 g 50-percentného roztoku polymérneho, čiastočne blokovaného diizokyanátu, napr. Desmodur CT stabil v cyklohexanone a 1 g oktoátu zinočnatého.

P r í k l a d 2

Podiel 59 g dimetyltereftalátu, 34 g etylénglykolu, 14 g glycerínu, 79 g trishydroxyetyl-izokyanurátu a 0,1 g dihydrátu octanu zinočnatého sa preesterifikuje za miešania pod inertnou atmosférou pri teplote 160 až 180 °C tak dlho, kým z reakčnej zmesi neoddestiluje 19 g metanolu. Potom sa pridá pri teplote 180 °C do reakčnej zmesi 21 g stearínu a 33 g kyseliny

izoftálovej. Teplota sa postupne zvýši na 220 °C a udržiava sa do poklesu čísla kyslosti reakčnej zmesi na 14 až 17 mg KOH/g a oddelenia cca 7,0 g destilátu.

K polyesteru ochladenému na 160 °C sa potom pridávajú postupne, ako je uvedené v príklade 1, východiskové suroviny pre vznik diimidikarbónovej kyseliny. Celkovo sa pridá 33 g trimellitového anhydridu, 17 g 4,4'-diaminodifenylmetánu a 0,4 g dihydrátu octanu kadménatého. Takto pripravená polyesterimidová živica sa nariedi pri teplote 190 °C na 40-percentný roztok so zmesou rozpúšťadiel cyklohexanon-xylen-etyl glykolacetát. Na 100 g tohto roztoku sa pridá 20 g 50-percentného roztoku blokovanej polyizokyanátovej živice v cyklohexanone a 0,5 g oktoátu zinočnatého.

Pri aplikácii lakov podľa príkladu 1 alebo 2 na impregnáciu vinutia, vytvrdzovanie týchto sa realizuje pri teplotách 120 a 150 °C. Pri skúšobnom hodnotení podľa platných ČSN boli pritom zistené nasledujúce konkrétne hodnoty v danej súvislosti:

Sušina /3h/150 °C	ČSN 67 3031/	: 40 až 44 %
Tekutosť	ČSN 67 3013/	: 40 až 80 s
Elektrická pevnosť	ČSN 67 3150/, časť 10/	
23 °C		: 100 až 150 kV/mm
180 °C		: 80 až 105 kV/mm
210 °C		: 60 až 70 kV/mm
po 24 hodinách vo vode		: 100 až 120 kV/mm
Merný vnútorný odpor	/ČSN 67 3150/, časť 13/	
23 °C		: 10 ¹³ až 14 Ohm/mm
180 °C		: 10 ⁸ Ohm/mm
210 °C		: 10 ⁷ až 8 Ohm/mm
po 24 hodinách vo vode		: 10 ¹³ Ohm/mm
Hmotnostný úbytok pri 200 °C po 16 týždňoch	/ČSN 34 6501, časť 02 a 03/	: 15-17 %
Pôsobenie na lakované drôty	LCIA /ČSN 67 6020, časť 11/	: vyhovuje /tj. pôvodná tvrdosť : 7H, po pôsobení laku : 7H
Teplotný index, počítaný z poklesu elektrickej pevnosti lakovaných tkaníc, po starnutí 200, 220 a 240 °C	/ČSN 67 3152, ČSN 67 3176/	: 195 °C

Oproti známym a porovnateľným typom elektroizolačných impregnačných lakov predstavuje riešenie podľa vynálezu podstatné zlepšenie po stránke ekonomickej, technickej, technologickej i aplikačnej. Využívajú sa dostupnejšie a lacnejšie suroviny, výroba je jednoduchšia, reprodukovateľnejšia, kvalitatívne rovnomernejšia. Dosahované technické parametre sú vyššie, napr. už základná teplotná odolnosť o 15 až 20 °C, hmotnostný úbytok je nižší, elektrická pevnosť, merný vnútorný odpor sú vyššie, a rovnako lepšie sú aj požadované mechanické vlastnosti pri vysokých teplotách a veľkých odstredivých silách, odolnosť voči krátkodobej, 400 až 500 °C teplotnej preťažiteľnosti. Bežná skladovateľnosť a upotrebitelnosť výrobkov presahuje 1 rok, vytvrdzovacia teplota po aplikácii je 120 až 150 °C. Riešenie podľa vynálezu možno výhodne a bezprostredne uplatniť predovšetkým v odbore elektrotechniky, v gescii výroby špeciálnych elektroizolačných lakov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Elektroizolačný teplovzdorný impregnačný lak na báze roztoku modifikovanej polyesterimidovej živice a s obsahom podielov sieťujúcich a vytvrdzovacích zložiek, vyznačujúci sa tým, že v nefenolickom polárnom rozpúšťadle rozpustená živica obsahuje podiel 15 až 40 hmot. % aromatického imidu, ktorý je naviazaný karboxylovými skupinami diimidikarbónovej

kyseliny na hydroxylové skupiny polyesteru, v ktorom kyselina izoftálová tvorí najmenej 20 hmot. % kyslej zložky, a pritom ďalšími zložkami polyesteru sú alkylderiváty aromatických dikarbónových kyselín, jednofunkčné mastné kyseliny prevažne nasýteného charakteru v množstve 5 až 20 hmot. % a podiel 5 až 40 hmot. % dvojfunkčných a trojfunkčných alkoholov, z ktorých jedným je trishydroxyetylizokyanurát, sieťujúcou zložkou laku je pritom blokovaný aromatický polyizokyanát a katalyzátorom vytvrdzovacej reakcie prísada typu bázičných zlúčenín.

2. Elektroizolačný teplovzdorný impregnačný lak podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že v pomere počítanom na teoretickú hodnotu hydroxylových skupín polyesterimidovej živичnej zložky laku, sieťujúcou zložkou laku je podiel 25 až 50 hmot. % polymérneho, čiastočne blokováného diizokyanátu, a v pomere počítanom na obsah kovu v živici, katalyzátorom vytvrdzovacej reakcie je podiel 0,02 až 0,1 hmot. % zlúčenín alebo komplexov kovov, výhodne oktoátu zinočnatého.

3. Spôsob výroby elektroizolačného teplovzdorného impregnačného laku podľa bodu 1, 2, vyznačujúci sa tým, že dvojstupňovou alebo trojstupňovou syntézou sa najskôr pripraví polyester, ku ktorému sa v nasledujúcom stupni pridajú suroviny na prípravu diimiddikarbónovej kyseliny, pričom sa postupuje takým sledom operácií, že v prvom stupni sa preesterifikuje dimetyltereftalát s polyolmi pri 150 až 230 °C do 70- až 95-percentnej konverzie funkčných skupín za prítomnosti kyslého katalyzátora, napr. octanu zinočnatého, v nasledujúcom, druhom stupni sa buď na oligomér z predchádzajúcej reakcie priamo naviaže jednofunkčná mastná kyselina pri 180 až 250 °C, číslo kyslosti v reakčnej zmesi sa zníži na 3 až 20 mg KOH/g a potom sa pridá kyselina izoftálová, alebo sa pridá súčasne kyselina izoftálová a reakcia sa vedie pri 180 až 250 °C do poklesu čísla kyslosti na 3 až 20 mg KOH/g a v nadväzujúcom stupni sa potom polyester a diimiddikarbónová kyselina, vzniklá z trimellitového anhydridu a aromatického diamínu, polykondenzuje pri teplote 120 až 250 °C v prítomnosti kovových solí organických kyselín ako katalyzátora až do vyčistenia reakčnej zmesi, pričom trimellitový anhydrid a aromatický diamín sa pridávajú do roztaveného polyesteru výhodne najmenej v dvoch častiach, a do roztoku výsledného živичného produktu sa potom pridá zložka sieťujúca a katalyzátor vytvrdzovacej reakcie pri teplote maximálne 80 °C.