ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212517
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 09 D 3/76

(22) Přihlášeno 22 06 79
(21) (PV 4339-79)

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(75)
Autor vynálezu

SIDORENKO KONSTANTIN STĚPANOVIČ ing., CHOFBAUER ERNST JOGANNOVIČ ing., MOSKVA, ZININ JEVGENIJ FEDOROVIČ ing., ŽELEZNODOROŽNYJ, DULITSKAJA GALINA MAXIMOVNA ing., MOSKVA, GRIGORJEV PAVEL IVANOVIČ, ZAGORSK, LEVIN CHAIM-BORUCH ITSKA-MORDUCHOV ing., CHOTKOVO (SSSR)

(54) Termoreaktivní lak bez rozpouštědla

Vynález se týká výroby termoreaktivních polyesterimidových laků bez rozpouštědla, které se používají k napouštění vinutí elektrických strojů a přístrojů, transformátorů, tlumivek a podobně, stejně jako se používají jako pojivo pro výrobu plastů vyztužených skleněnými vlákny.

Polyesterimidové laky bez rozpouštědla mají v současnosti široké použití. Používají se hlavně pro pokapávací a ponorné máčení vinutí elektrických strojů a přístrojů ze třídy F (155 °C) odolnosti proti teplu, stejně jako zalévací hmoty a licí břečky. Tyto laky se produkují v širokém sortimentu některými vedoucími firmami. Jako příklady se jmenují laky typu "Dobeckan FN-1000, -1000/13, -1001, 1002, -1009/2.../6, -1006, -1010, -1013, -1135, -1275" a jiné a "Dobeckan FT-1040, -1040E, -1041, -1042, -1060" firmy Dr. Beck und. Co. (Německá spolková republika), která jako první zavedla výrobu takových laků a zaujímá špičkové postavení v této oblasti, laky "E-8955 TB" a "E-8926 TB" firmy Dr. Kurt Herberts (Německá spolková republika), lak "Nitron V-800" firmy Nitto Electric Co. (Japonsko), lak "NEIS-20" (ČSSR). Některé složky takového typu vyrábí také firma Isola Werke (Švýcarsko), firma Stollack (Rakousko) a podobně.

Každý z jmenovaných laků má určitou ohraničenou oblast použití. Současně mají všechny dobré technické vlastnosti pro použití a mají vysoké fyzikálně mechanické a elektrické charakteristiky.

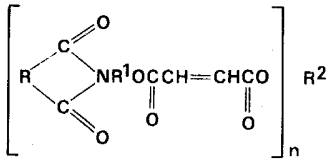
Laky se však nemohou dlouhodobě používat při teplotách nad 155 °C, což pro některé obory použití nepostačuje. Kromě toho výše uvedené laky mají v řadě případů nedostatečnou snášenlivost s lakovanými dráty, ze kterých je provedeno vinutí, což omezuje životnost elektrických strojů a přístrojů.

Je znám také impregnační lak bez rozpouštědla, obsahující oligoesterimid, který se získá kondenzací 2 molů anhydridu kyseliny tetrabromftalové, 2 molů 1,4-aminobutanolu, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1 molu 4,4′-dioxy-3,5,3′,5′-tetrabromdifenylolpropan-bis-glycidylesteru, styrenu, hydrochinonu, kobaltnaté soli kyseliny naftenové a benzoylperoxidu (viz patent SSSR č. 318 227).

Použití (4,4′-dioxy-3,5,3′,5′-tetrabromdifenylolpropan-bis-glycidolesteru) však neumožňuje syntézu oligoesterimidu s vysokou tepelnou stabilitou. Lak získaný na jeho základě má stejné nevýhody jako výše popsané laky. Tento lak vykazuje velmi vysokou ztrátu hmotnosti při tepelném stárnutí a při teplotách nad 200 °C se rychle rozkládá.

Účelem vynálezu je vyvinout universální termoreaktivní lak bez rozpouštědla, který může být vystaven delší dobu teplotám až 180 °C a který je stejně tak vhodný jak pro napouštění vinutí elektrických strojů a přístrojů, tak pro použití jako pojivo pro plasty vyztužené skleněnými vlákny.

Stanoveného účelu se dosahuje tím, že se jako lak bez rozpouštědla používá lak, který obsahuje nenasycený oligoesterimid, nenasycený monomer, iniciátor radikálové polymerace, inhibitor a urychlovač, přičemž při způsobu podle vynálezu jako nenasycený oligoesterimid obsahuje oligomer obecného vzorce I,



(I)

kde

R představuje aromatický nebo hydrogenovaný aromatický dvojvazný zbytek se 6 až 8 atomy uhlíku, který je popřípadě substituován methylem,

R^1 znamená alkylen se 2 až 6 atomy uhlíku,

R^2 představuje zbytek epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 152 až 440,

n je rovno nebo větší než 2,

přičemž hmotnostní poměr složek je tento:

nenasycený oligoesterimid	40 až 65 dílů
nenasycený vinylaromatický a/nebo allylaromatický monomer s 8 až 14 atomy uhlíku	35 až 55 dílů,
inhibitor fenolového nebo chinonového typu	0,5 až 3,5 dílů
urychlovač tvořený sloučeninou kovu přechodného mocenství	0,05 až 0,5 dílu,
iniciátor tvořený peroxidem nebo iniciátor hydroperoxidového typu	0,001 až 1,0 díl

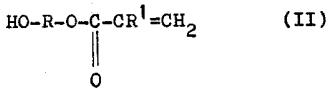
Lak uvedeného složení vydrží teplotu až 180 °C po delší dobu (až 30 000 hodin) provozu bez pozorovatelného zhoršení fyzikálně mechanických a dielektrických charakteristik. Lak má vysokou stabilitu při skladování.

Nejlepší vlastnostní laku se dosáhne, když v obecném vzorci oligoesterimidu R znamená

kde
R^3 a R^4 značí vodík nebo methyl a
R^1 představuje skupinu $-(CH_2)_2-$.

Ke zvýšení stability laku proti termoxidační destrukci a zvýšení stability při skladování může lak dodatkově obsahovat sloučeniny obsahující síru, které jsou zvoleny ze skupiny zahrnující disulfidy a polysulfidy se 6 až 14 atomy uhlíku, heterocyklické merkaptoderiváty se 3 až 7 atomy uhlíku nebo p-toluensulfochlorid v množstvích 0,04 až 1,3 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních laku.

Lak k napouštění vinutí elektrických strojů a přístrojů může pro zlepšení snášenlivosti s lakovanými dráty, ze kterých je vinutí provedeno, obsahovat dodatkově nenasycený hydroxyester kyseliny akrylové nebo methakrylové obecného vzorce II,



(II)

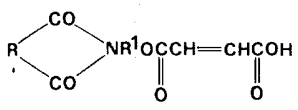
kde znamená
R alkylen s 2 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu $-CR^2-CH_2$, (CH_2Cl),
R^1 vodík nebo methyl a
R^2 vodík nebo methyl,

účelně v množství 2 až 10 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních laku.

(Snášenlivost je schopnost dvojnásobně nebo vícenásobně elektroizolovaných materiálů plnit svoji funkci ve vzájemné kombinaci za vzniku izolačního systému v rozsahu požadavků které určují nejen jednotlivý materiál, nýbrž i celkovou izolační soustavu.)

Laky, které jsou určeny pro napouštění vinutí elektrických strojů a přístrojů velkých rozměrů a pro zhotovování ohebných otáčivých součástí z plastů vyztužených skleněnými vlákny, mohou obsahovat pro zvýšení elastičnosti nenasycený polyester elastického typu v množství 5 až 20 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních laku.

Způsob výroby laku bez rozpouštědla podle vynálezu spočívá v syntéze nenasyceného oligoesterimidu, jeho následném rozpuštění v nenasyceném monomeru, který obsahuje inhibitor, urychlovač a iniciátor volné radikálové polymerace, přičemž syntéza nenasyceného oligoesterimidu se provádí kondenzací kyselého estermimidu obecného vzorce III,



(III)

kde
R představuje nesubstituovaný nebo substituovaný aromatický nebo hydrogenovaný aromatický dvojvazný zbytek se 6 až 8 atomy uhlíku
R^1 znamená alkylen s 2 až 4 atomy uhlíku,

nebo odpovídajícího hydroxyalkylimidu a anhydridu kyseliny maleinové, ze kterých se může tato sloučenina získat, a epoxidové pryskyřice, která obsahuje alespoň dvě epoxidové skupiny na molekulu.

Jako epoxidové pryskyřice se používají pryskyřice vybrané ze souboru pryskyřic na bázi bisfenolů nebo polyfenolů (například dianové pryskyřice o molekulové hmotnosti 340 až

440), glyceridylesterů kyselin dikarboxylových nebo polykarboxylových, cykloalifatických pryskyřic (například dioxidu, dicyklopentadienu nebo vinylcyklohexanu), pryskyřic obsahujících dusík (například triglycidylisokyanurátu) a pryskyřic obsahujících křemík (například fenyltriglycidoxysilanu).

Při výrobě laku se výše uvedené sloučeniny obsahující síru nepřidávají do hotového laku, nýbrž podmínečně ve stupni syntézy nenasyceného oligoesterimidu, v množství 0,1 až 2 díly hmotnostní na každých 100 dílů hmotnostních oligoesterimidu.

Syntéza oligoesterimidů se provádí v tavenině, za přítomnosti 0,1 až 2 % katalyzátoru nebo za přídavku velmi malého množství rozpouštědla (toluenu, xylenu nebo chlorbenzenu), a to 2 až 5 %, vztaženo na hmotnost reakční směsi, kondenzací uvedených epoxidových pryskyřic a kyselých esterimidů. Kyselé esterimidy se získávají předchozí reakcí anhydridu kyseliny maleinové a N-hydroxyalkylimidů, s výhodou N-beta-hydroxyethylimidu kyseliny cis- nebo iso-methyltetrahydroftalové.

Jako katalyzátor přichází v úvahu alkylimidazol, terciární amin nebo kvartérní amoniová sloučenina, například piperidin, benzyltriethyl(methyl)amoniumchlorid, tetraethylamoniumbromid nebo výše uvedené sloučeniny obsahující síru, například tetramethylthiumramdisulfid, 2-merkaptobenzthiazol, 2,2-dithiobisbenzthiazol a podobně.

Při syntéze kyselých esterimidů činí molární poměr N-hydrokyalkylimidu k anhydridu kyseliny maleinové 0,9:1 až 1,1:1 a s výhodou 1:1.

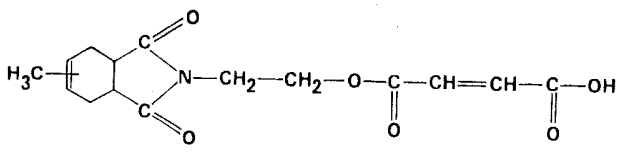
Kyselý esterimid se získá reakcí odpovídajících epoxidových pryskyřic v takovém poměru, aby na 1 ekvivalent epoxidových skupin připadalo 0,5 až 2 a s výhodou 0,9 až 1,1 molu kyselého esterimidu. Reakce se provádí při teplotě 100 až 180 °C. Na začátku nesmí teplota přestoupit 100 až 130 °C a potom se může pro snížení čísla kyselosti podle potřeby zvýšit na 180 °C. Postup se kontroluje podle čísla kyselosti.

Laky bez rozpouštědla podle vynálezu mají proti známým lakům vyšší odolnost za tepla (až do 180 °C), což se doloží mimo jiné menší ztrátou hmotnosti při postupu tepelného stárnutí za vysoké teploty, vyšší stabilitu při skladování po přidání iniciátoru a urychlovače reakce, lepší snášenlivost s lakovanými dráty, jsou vhodné pro výrobu plastů vyztužených skleněnými vlákny a mají vysoké fyzikálně mechanické a elektroizolační vlastnosti.

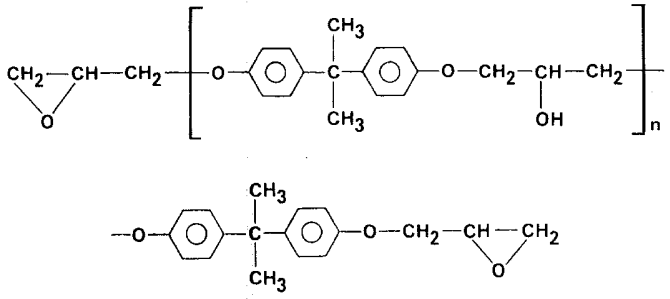
Postup podle vynálezu umožňuje výrobu nenasycených polyesterimidových laků bez rozpouštědla se zvýšenou stálostí za tepla, zlepšenou elektrickou charakteristikou a dobrými technickými vlastnostmi pro použití.

Příklad 1

a) Do baňky s třemi hradly, opatřené míchadlem, chladičem a teploměrem, se vnese 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 166 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny isomethyltetrahydroftalové. Po skončení exotermní reakce se teplota zvýší na 180 °C a reakční hmota se zahřívá, až se dosáhne čísla kyselosti 5 mg KOH/g. Při zahřívání se odloučí 18 g (1,0 mol) vody. Získaný hydroxyethylimid se ochladí a přidá se k němu 0,5 g (0,002 mol) tetramethylthiuramdisulfidu (thiuramu D) a 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a směs se zahřívá na teplotu 120 °C. Po dosažení čísla kyselosti 180 až 190 mg KOH/g se získaný kyselý esterimid vzorce



ochladí a přidá se k němu 195 g (0,5 mol) dianepoxidové pryskyřice ED-22 obecného vzorce



kde
n znamená 0,1 až 0,2

a vše se zahřívá nejprve 1 hodinu na teplotu 130 °C a potom 3 hodiny na teplotu 180 °C. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 12 až 15 mg KOH/g, se ochladí na teplotu 100 až 120 °C a přidá se k němu 505 g (4,75 mol) styrenu, který je inhibován 1,1 g p-benzochinonu. Po ochlazení roztoku se přidá 10 g 10% roztoku kobaltnaté soli kyseliny naftenové (urychlovače NK-3) ve styrenu, 10 g terc.butylperoxobenzoátu a 15 g 50% pasty benzoylperoxidu v dibutylftalátu.

Obsah thiuramu D v získaném laku je 0,05 % (v oligoesterimidu 0,1 %). Získaný lak bez rozpouštědla je stálý při skladování za teploty místnosti během řady týdnů a rychle se vytvrzuje při teplotě 120 až 140 °C (za 15 až 20 minut).

b) Syntéza se provádí zcela analogicky jako ad a), s tím rozdílem, že se nepoužije sloučenina obsahující síru ve stupni výroby kyselého esterimidu.

Příklad 2

K hydroxyethylimidu získanému v příkladu 1 se přidá 5 g (0,015 mol) 2,2'-dithiobisbenzthiazolu (altaxu) a 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a směs se zahřívá na teplotu 180 °C 2,5 až 3 hodiny a potom se k získanému kyselému esterimidu po ochlazení přidá 220 g (0,5 mol) epoxidové pryskyřice ED-20 vzorce uvedeného v příkladu 1, v němž n značí 0,3, a vše se zahřívá 2 hodiny za postupného zvyšování teploty na 160 °C. Získaný oligoesterimid, který obsahuje asi 1 % altaxu, se rozpustí ve styrenu obdobně jako v příkladu 1 a přidá se 0,2 g 10% roztoku kobaltnaté soli kyseliny kapylové ve styrenu.

Obsah altaxu v laku činí asi 0,5 %.

Lak bez rozpouštědla se vytvrzuje v přítomnosti 1 % terc.butylperoxobenzoátu při teplotě 120 °C během 10 až 15 minut.

Příklad 3

a) Do baňky se třemi hrdly, opatřené míchadlem, chladičem a teploměrem, se vnese 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 178 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny methylendikové, teplota se zvýší na 180 °C a směs se zahřívá k dosažení čísla kyselosti 3 až 7 mg KOH/g, načež se reakční hmota ochladí. K získanému imidu se přidá 10 g (0,065 mol) 2-merkaptobenzthiazolu (kaptaxu), 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a obsah baňky se zahřívá na teplotu 170 °C 3 hodiny. Potom se reakční produkt ochladí a přidá se 180 g (0,5 mol) epoxidové pryskyřice ED-24 vzorce uvedeného v příkladu 1, v němž n znamená 0 až 0,1, a zahřívá se během 2 hodin na zvýšení teploty na 160 °C.

Získaný oligoesterimid , obsahující zhruba 2 % kaptaxu, se rozpustí ve 40% styrenu a získá se lak obdobný jako v příkladu 1. Obsah kaptaxu v tomto získaném laku je 1,2 %.

Příklad 4

Obdobně jako v příkladu 3 se získá imid obsahující hydroxyskupiny z 61 g (0,1 mol) monoethanolaminu a 168 g (0,1 mol) anhydridu kyseliny endikové. Získaný produkt se zahřívá 3 hodiny na teplotu 175 °C s 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové v přítomnosti 3 g (0,015 mol) p-toluensulfochloridu. Po ochlazení se potom přidá 170 g (0,5 mol) epoxidové pryskyřice ED-24 (difenylolpropandiglycidylesteru) a provádí se reakce pro výrobu oligoesterimidu. Na jeho bázi se připraví lak bez rozpouštědla a analogicky jako v příkladu 1.

Oligoesterimid obsahuje 0,6 % sulfochloridu, jehož obsah v laku činí 0,3 %.

Vlastnosti polyesterimidových laků bez rozpouštědla, získaných v příkladech 1 až 4 známého laku podle sovětského patentu č. 318 227 a laku bez rozpouštědla FT-1040, vyráběného firmou Dr. Beck und Co. (Německá spolková republika), jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Ukazatal	Lak podle příkladu 1a)	Lak podle příkladu 2	Lak podle příkladu 3	Lak podle příkladu 4	Lak podle příkladu 1b)	Lak podle sovětského patentu číslo 318 227	Lak Dobeckan FT-1040 firmy Dr. Beck und Co. (NSR)
1	2	3	4	5	6	7	8
Viskozita stanovená viskozometrem B3-4 při 20 °C, s	60	105	55	40	78	57	40
Stabilita při skladování za teploty 20 °C s přidaným iniciátorem polymerizace, d	60	45	57	48	19	20	15
Ztráta hmotnosti[x]) při zkoušce tepelného stárnutí během 30 dnů, % při 200 °C	5,7	4,9	6,3	5,6	9,2	-	10,6
při 220 °C	9,8	7,9	9,4	8,0	14,4	Zkouška byla zničena po 72 hodinách	20,8
při 250 °C	15,5	13,6	16,1	16,0	23,6	Zkouška byla zničena po 24 hodinách	28,0
Dielektrická pevnost 1 mm silného zkušebního vzorku při 20 °C, kV/mm	32,9	29,8	31,7	33,4	32,8	34,0	32,9
Specifický objemový odpor při 20 °C, Ω.cm	$5,8.10^{15}$	$4,1.10^{15}$	$3,2.10^{15}$	$6,8.10^{15}$	$3,4.10^{15}$	$7,3.10^{15}$	$6,3.10^{15}$
Cementovací schopnost podle svazkové metody[xx]) při 20 °C, N	450	450	420	470	400	470	450

x) Zkouška vytvrzeného laku ve formě disků o síle 1 mm a průměru 100 mm.
xx) Drát s polyesterimidovou izolací o průměru 1,62 mm.

Z tabulky 1 je zřejmé, že polyesterimidové laky bez rozpouštědla podle vynálezu mají v přítomnosti výše uvedených sloučenin obsahujících síru, na rozdíl od známých laků, ve kterých takové sloučeniny nejsou obsaženy, vyšší stálost za tepla, což se doloží významně menší ztrátou hmotnosti při tepelném stárnutí, a vyšší stabilitu při skladování s přidaným iniciátorem polymerace.

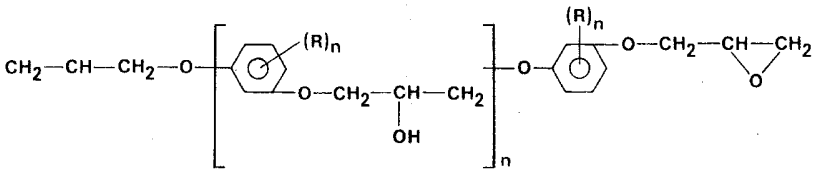
Elektrické vlastnosti jsou na stejné úrovni.

Zvýšená stálost izolačního laku za tepla umožňuje zvýšit spolehlivost a životnost elektrických strojů a přístrojů, u kterých se tento lak použije k napouštění vinutí.

Kromě toho vysoká stabilita laku způsobuje, že je lak univerzální. Může se totéž používat nejen k napouštění postřikem, nýbrž také k napouštění ponořením, přičemž se značně sníží odpad laku způsobený zvýšenou viskozitou při uskladnění.

P ř í k l a d 5

Hydroethylimid získaný podle příkladu 1 se přidá k 5 g 2,2'-dithiobisbenzthiazolu (altaxu) a 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a směs se zahřívá na teplotu 180 °C po dobu 2,5 až 3 hodin. Přitom vznikne nenasycený kyselý esterimid. Po ochlazení na teplotu 120 °C se přidá 170 g (0,5 mol) alkylresorcinepoxidové pryskyřice EIS-1 obecného vzorce



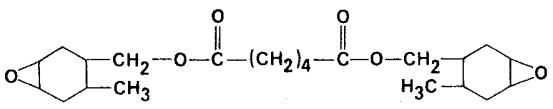
kde
R znamená methyl a
n je 1,2,

a vše se zahřívá 2 hodiny za postupného zvyšování teploty na 160 °C. Získaný oligoesterimid, jehož číslo kyselosti je 20 až 25 mg KOH/g, se rozpustí ve směsi 450 g styrenu a 50 g monomethylakrylesteru ethylenglykolu, která obsahuje 1 g p-benzochinonu. K získanému roztoku oligoesterimidu se po chlazení přidá urychlovač a iniciátor v množství, které je uvedeno v příkladu 1.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou udány v tabulce 2.

P ř í k l a d 6

Do tříhrdlé baňky opatřené míchadlem, chladičem a teploměrem, se vnese 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 178 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny methylendikové, teplota se zvýší na 180 °C a reakční směs se zahřívá, až se dosáhne čísla kyselosti 3 až 7 mg KOH/g. K imidu ochlazenému na teplotu 140 °C se přidá 5 g benzyltriethylamoniumchloridu a 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a obsah se zahřívá 3 hodiny na teplotu 180 °C. Reakční produkt, kyselý esterimid, se potom ochladí na teplotu 150 °C a přidá se 215 g (0,5 mol) cykloalifatické epoxidové pryskyřice UP-639 vzorce

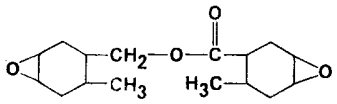


a zahřívá se 2,5 až 3 hodiny při teplotě 180 °C. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 35 až 40 mg KOH/g, se rozpustí ve styrenu v poměru 1,5:1 a přidají se přísady obdobně jako v příkladu 1.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 7

Imid se získá obdobně jako v příkladu 3 z 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 168 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny endikové. Imid se zahřívá 3 hodiny na teplotu 125 °C s 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové v přítomnosti 5,5 g p-toluensulfochloridu. K získanému kyselému esterimidu se přidá 133 g (0,5 mol) cykloalifatické epoxidové pryskyřice UP-632 vzorce

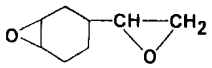


a syntéza se provádí za postupného zvyšování teploty na 170 °C, až se dosáhne čísla kyselosti 30 až 35 mg KOH/g. Získaný oligoesterimid se rozpustí ve styrenu a získá se tak obdobně jako v příkladu 1.

Vlastnosti získaného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 8

K imidu získanému z 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 166 g anhydridu kyseliny cis-methyltetrahydroftalové se přidá 98 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny maleinové a 0,5 g tetramethylthiuramdisulfidu a vše se zahřívá na teplotu 180 °C po dobu 0,5 hodiny. Získaný kyselý esterimid se potom ochladí na teplotu 140 °C a přidá se k němu 114 g (0,75 mol) cykloaflifatické epoxidové pryskyřice vzorce

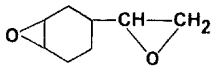


a syntéza pokračuje při teplotě 180 °C 2 hodiny. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 18 mg KOH/g, se rozpustí ve styrenu a přidají se přísady jako v příkladu 1.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 9

Ke kyselému esterimidu, získanému obdobně jako v příkladu 5, se přidá 152 g (1,0 mol) cykloalifatické epoxidové pryskyřice vzorce

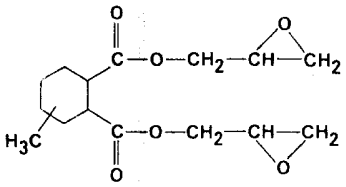


a syntéza pokračuje při teplotě 180 °C 2 hodiny. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 5 mg KOH/g, se rozpustí ve styrenu a přidají se přísady jako v příkladu 1.

Vlastnosti uvedeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 10

K 1,0 molu kyselého esterimidu, získanému obdobně jako v příkladu 3, se přidá 354 g (0,5 mol) epoxidové pryskyřice UP-640 (diglycidylesteru kyseliny isomethyltetrahydroftalové) vzorce

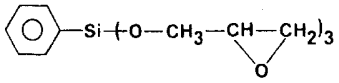


a syntéza pokračuje obdobně jako v příkladu 3. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 22 mg KOH/g se rozpustí ve styrenu a přidají se modifikované přísady obdobně jako v příkladu 1.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 11

K 1,0 molu kyselého esterimidu, získanému obdobně jako v příkladu 1, se přidá 120 g (0,333 mol) epoxidové pryskyřice vzorce

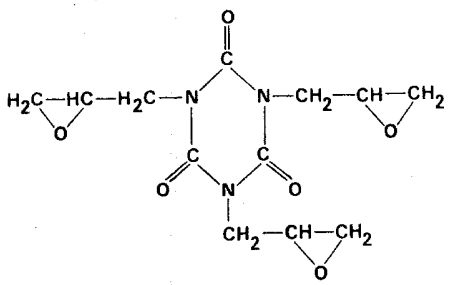


a směs se zahřívá na teplotu 160 °C 5 hodin, až se dosáhne čísla kyselosti 40 až 45 mg KOH/g. Získaný oligoesterimid obsahující křemík, o čísle kyselosti 37 mg KOH/g, se rozpustí a přidají se k němu přísady.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 12

Ke kyselému esterimidu, získaného obdobně jako v příkladu 1, se přidá 100 g (0,333 mol) epoxidové pryskyřice EZK (N, N'', N'''-triglycidylisokyanurátu) vzorce



a směs se zahřívá za teploty 180 °C během tří hodin. Získaný oligoesterimid, který má číslo kyselosti 30 mg KOH/g, se rozpustí a přidají se k němu přísady obdobně jako v příkladu 1.

Vlastnosti vytvrzeného laku jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Ukazatel	Lak podle příkladu 5	Lak podle příkladu 6	Lak podle příkladu 7	Lak podle příkladu 8	Lak podle příkladu 9	Lak podle příkladu 10	Lak podle příkladu 11	Lak podle příkladu 12
Viskozita stanovená na viskozimetru B3-4 při 20 °C, s.	80	20	135	120	110	35	54	90
Ztráta (%) hmotnosti po 30 dnech skladování při 180 °C	3,0	3,4	2,7	4,5	4,2	3,9	3,5	2,2
při 200 °C	5,1	6,3	7,0	6,8	7,3	7,9	5,8	3,8
při 220 °C	8,6	15,4	16,5	13,1	14,8	12	11,2	6,9
při 250 °C	12,1	-	-	-	-	-	-	9,8
Dielektrická pevnost kV/mm[x])								
Ω.cm při 20 °C	$5,1.10^{15}$	$1,6.10^{16}$	$7,6.10^{15}$	$2,4.10^{16}$	$3,1.10^{16}$	$4,3.10^{15}$		
při 155 °C	$8,6.10^{11}$	$2,4.10^{12}$	$2,7.10^{12}$	$1,2.10^{12}$	$1,2.10^{12}$	$8,4.10^{11}$	$7,8.10^{11}$	$1,3.10^{13}$

x) na zkoušku vytvrzeného laku o tloušťce 1 mm a průměru 100 mm

P ř í k l a d 13

Skleněná tkanina se napustí lakem bez rozpouštědla o tomto složení:

nenasycený oligoesterimid	55	dílů hmotnostních
styren	40,95	dílu hmotnostního
terc.butylester kyseliny peroxobenzoové	1	díl hmotnostní
pasta benzoylperoxidu (50 % v dibutylesteru kyseliny ftalové)	1	díl hmotnostní
p-benzochinon	0,05	dílu hmotnostního
urychlovač NK-2 (10% roztok ve styrenu)	2	díly hmotnostní.

Nenasycený oligoesterimid použitý v laku se získal kondenzací 2 molů N-2-hydroxyethylimidu kyseliny cis-methyltetrahydroftalové, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1 molu molekulární epoxidové pryskyřice ED-20 (její vzorec je uveden v příkladu 1, n znamená 0,3; obsahuje 40 % molárních fragmentů imidu a 20 % molárních fragmentů epoxidové pryskyřice).

Napojená skleněná tkanina se slisuje a vytvrdí nepřetržitým postupem při teplotě 80 až 160 °C během 10 až 15 minut.

Získaný plast vyztužený skleněnými vlákny, má tyto charakteristiky:

elektrický objemový odpor $1,7.10^{14}$ Ω. cm při 20 °C a $2,4.10^{12}$ Ω. cm při 180 °C,

činitel dielektrických ztrát tg δ 0,006 při 20 °C a 0,05 při 180 °C,

mezní napětí v ohybu 301,2 MPA.

Plast vyztužený skleněnými vlákny může být v provozu delší čas, až 30 000 hodin, při teplotě až do 180 °C.

P ř í k l a d 14

Provazec ze skleněného hedvábí se napouští lakem bez rozpouštědla o následujícím složení:

nenasycený oligoesterimid	50 dílů hmotnostních
styren	42,4 dílu hmotnostního
terc.butylester kyseliny peroxobenzoové	1 díl hmotnostní
monomethakrylester ethylenglykolu	5 dílů hmotnostních
pasta benzoylperoxidu	1,5 dílu hmotnostního
(50 % v dibutylesteru kyseliny ftalové)	1 díl hmotnostní
p-benzochinon	0,1 dílu hmotnostního
urychlovač NK-3 (10% roztok ve styrenu)	1 díl hmotnostní.

Nenasycený oligoesterimid použitý v laku se získal kondenzací 2 molů N-2-hydroxyethylimidu kyseliny isomethyltetrahydroftalové, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1 molu epoxidové pryskyřice ED-22 (z příkladu 1). Obsahuje 40 % molárních fragmentů imidu a 20 % molárních fragmentů epoxidové pryskyřice.

Napojená skleněná tkanina se tvaruje a vytvrdí nepřetržitým postupem v hubici při teplotě 80 až 160 °C během několika minut. Rychlost protahování provazce hubicí činí 0,8 až 1,5 m/min. Získané profilované výrobky jsou vhodné k použití jako profilované klíny, tyče a podobně při teplotách až do 180 °C trvale a až do 200 °C krátkodobě (do 5 000 hodin).

Vlastnosti skleněných profilů jsou uvedeny v tabulce 3. Pro porovnání jsou v této tabulce uvedeny také vlastnosti profilů na bázi nyní používaných pojiv, nenasycené polyesterové pryskyřice PH-1 (skleněný profil značky SPP-7) a epoxidové pryskyřice ED-20 vytvrzené anhydridem kyseliny isomethyltetrahydroftalové v přítomnosti urychlovače VII-606/2 [tris(dimethylaminomethyl)fenolu] (skleněné profily značky SPP-E), stejně jako vlastnosti skleněných profilů "Vacosit" firmy Krempel (Německá spolková republika) s modifikovaným epoxidovým pojivem.

T a b u l k a 3

čís.	Ukazatel	podle příkladu 14	SPP-7	SPP-E	"Vacosit"
1	Pracovní teplota, °C	188	155	130	180
2	Mezní napětí při statickém ohybu, MPa	1 150	1 080	300	900
3	Mezní napětí v tahu při přetržení, MPa	940	900	500	700
4	Specifická rázová houževnatost kolmo k vrstvám, J/cm^2	33	35	22 až 25	25 až 35
5	Průrazné napětí po délce vláken, kV_{ef}	29	25	20 až 23	25 až 30
6	Specifický elektrický povrchový odpor, Ω	$1,9.10^{13}$	$2,0.10^{13}$	10^{12}	10^{12}
7	Stabilita za tepla podle Martense, °C	285	250	-	250
8	Příjem vody, %	0,4	0,25	0,7	0,2 až 0,3

Příklad 15

Skleněné rohože se napustí lakem bez rozpouštědla o tomto složení:

nenasycený oligoesterimid	59 % hmotnostních
styren	34,9 % hmotnostního
terc.butylester kyseliny peroxobenzoové	2 % hmotnostní
pasta benzoylperoxidu (50 % v dibutylesteru kyseliny ftalové)	3 % hmotnostní
p-benzochinon	0,1 % hmotnostního
urychlovač NK-3	1 % hmotnostní.

Nenasycený oligoesterimid se získal koncentrací 2 molů N-2-hydroxyethylimidu kyseliny isomethyltetrahydroftalové, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1 molu diglycidylesteru dioxydifenylpropanu a obsahuje 40 % molárních fragmentů imidu a 20 % molárních fragmentů epoxidové pryskyřice.

Napojená skleněná rohož se složí na 2 mm silné balíčky a při teplotě 80 až 160 °C se během 10 až 15 minut formuje kontaktním způsobem.

Vlastnosti získaného plastu vyztuženého skleněnými vlákny jsou tyto:

mezní napětí v ohybu 280 MPa,
elektrický objemový odpor při 20 °C $5,3.10^{14}$ Ω.cm a při 180 °C $4,3.10^{12}$ Ω.cm,
ztráta hmotnosti po 30 dnech stárnutí při 220 °C 2,1 %.

Získaný plast, vyztužený skleněnými vlákny, se může provozovat při teplotě až 180 °C.

Plast vyztužený skleněnými vlákny, který je napojen lakem na bázi polyesterimidového pojiva podle vynálezu, se může široce používat pro výrobu velkého množství druhů výrobků (tabulí, válců, profilů a podobně), které jsou vhodné pro použití jako izolační a konstrukční materiály.

Pojivo pro plasty vyztužené skleněnými vlákny spojuje dobré technické užitkové vlastnosti, nižší rychlost vyztužování, kterou má výše uvedený typ, s vyšší teplotou stálostí a stálostí při změně teploty a s vyššími fyzikálně mechanickými a elektrickými vlastnostmi hotových plastů vyztužených skleněnými vlákny, které byly získány na jejich bázi.

Příklad 16

Oligoesterimid, získaný koncentrací 2 molů N-beta-hydroxyethylimidu kyseliny isomethyltetrahydroftalové, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové nebo kyseliny furanové a 1 mol dianepoxidové pryskyřice ED-22 nebo ED-20, se rozpustí ve styrenu inhibovaném 2 % p-benzochinonu. K získanému roztoku se přidá monomethakrylester ethylenglykolu vzorce

$$HOCH_2CH_2OC(CH_3)=CH_2$$
$$\|$$
$$O$$

Poměr oligoesterimidu, styrenu a esteru v získaném laku je 58:38:2. Lak se aktivuje přídavkem 1 % iniciátoru, terc.butylesteru kyseliny peroxobenzoové a 1 % desetiprocentního roztoku kobaltnaté soli kyseliny naftenové ve styrenu jako urychlovače.

Se získaným lakem se napouštějí modely, svazky sestávající z 25 stáčených kabelových duší (párových vodičů), vyrobených z lakového drátu (emailovaného polyesterimidovou pryskyřicí) a vytvarují se během 0,5 hodiny za teploty 130 až 140 °C.

Pro modely dosažené tímto způsobem se stanoví střední průrazné napětí mezi vodiči a variační koeficienty průrazného napětí ve výchozím stavu a při postupu stárnutí za teploty 175 °C. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 4.

Příklad 17

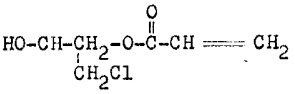
Obdobně jako v příkladu 16 se připraví lak, ve kterém je poměr složek oligoesterimidu, styrenu a nenasyceného esteru 50:43:5. K laku se přidá 1 % terc.butylesteru kyseliny peroxobenzoové a 1 % urychlovače NK-3.

Modely se napustí a vytvrdí jako v příkladu 16.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 4.

Příklad 18

Obdobně jako v příkladu 16 se připraví lak, který obsahuje složky v tomto poměru:

nenasycený oligoesterimid	50 dílů hmotnostních
styren inhibovaný 0,2 % p-benzochinonu	36,5 dílu hmotnostního
monoakrylester chlormethylethylenglykolu vzorce	
	10 dílů hmotnostních
terc. butylester kyseliny peroxobenzoové	1 díl hmotnostní
pasta benzoylperoxidu (50 % v dibutylesteru kyseliny ftalové)	1,5 dílu hmotnostního
urychlovač NK-1	1 díl hmotnostní

Příklad 19

Ve styrenu se rozpustí nenasycený oligoesterimid získaný kondenzací 2 molu N-beta-hydroxyethylimidu kyseliny methylendomethylentetrahydroftalové, 2,0 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1,3 molu epoxydianové pryskyřice ED-24. K získanému roztoku se přidá monomethakrylester ethylenglykolu, chloranyl jako inhibitor, terc.butylester kyseliny peroxokaprylové jako inhibitor a urychlovač NK-3 (kobaltnatá sůl kyseliny naftanové ve formě 10% roztoku ve styrenu). Složky laku se použijí v tomto množství:

oligoesterimid	60 dílů hmotnostních
styren	35 dílů hmotnostních
monomethakrylester ethylenglykolu	3 díly hmotnostní
terc.butylester kyseliny peroxokaprylové	0,5 dílu hmotnostního
chloranyl	0,5 dílu hmotnostního
urychlovač NK-3	1,5 dílu hmotnostního.

Získaný lak má vlastnosti (tabulka 4), které jsou analogické vlastnostem laku z příkladu 17.

Příklad 20

Oligoesterimid, získaný kondenzací 2 molů N-beta-hydroxyethylimidu kyseliny methylhexahydroftalové, 2 molů anhydridu kyseliny maleinové a 1 molu epoxidové pryskyřice ED-24, se rozpustí ve směsi vinyltoluenu a alfa-methylstyrenu. K roztoku se přidá monomethylakrylester ethylenglykolu, p-benzochinon jako inhibitor, isopropylbenzenhydroperoxid jako iniciátor a kysličník vanadičný jako urychlovač.

oligoesterimid	50	% hmotnostních
vinyltoluen	42	% hmotnostních
alfa-methylstyren	3	% hmotnostní
monomethakrylester ethylenglykolu	2	% hmotnostní
isopropylbenzenhydroperoxid	3 %	% hmotnostní
p-benzochinon	0,05	% hmotnostního
kysličník vanadičný	0,001	% hmotnostního

Získaný lak má vlastosti (tabulka 4), které jsou analogické vlastnostem laku z příkladu 16.

Jak je z tabulky zřejmé, mají polyesterimidové laky bez rozpouštědla, které obsahují nenasycený hydroxyester kyseliny akrylové nebo methakrylové, zřetelně lepší snášenlivost s lakovanými dráty, než laky, které tyto přísady neobsahují.

P ř í k l a d 21

Žhavicí transformátor pro napájecí bloky elektronových aparatur s vinutým magnetickým vodičem a s vinutím vyrobeným z lakovaného drátu s vinylformalovou izolací s mezivrstvovou vložkou kondenzátorového papíru a mezinávinovou vložkou z kabelového papíru se napojí ponořením do laku bez rozpouštědla o viskozitě stanovené na viskozimetru B3-4 sekund, při 20 °C, přičemž lak bez rozpouštědla má toto složení:

nenasycený oligoesterimid podle příkladu 1	48	dílů hmotnostních
epoxidová pryskyřice ED-20	5	dílů hmotnostních
styren	47	dílů hmotnostních
p-benzochinon	0,1	dílu hmotnostního
p-hydroxyethylester kyseliny methakrylové	5	dílů hmotnostních
kobaltnatá sůl kyseliny naftenové	0,3	dílu hmotnostního
terc.butylester kyseliny peroxobenzoové	1	díl hmotnostní.

Napojení se provádí za atmosférického tlaku po dobu 30 minut při teplotě napájecí lázně 25 až 35 °C. Před napojením se transformátory zahřejí na teplotu 80 °C. Impregnované transformátory se nechají 5 až 7 minut na vzduchu, aby odtekl přebytečný lak a potom se dají do sušárny a teplotou 150 až 160 °C, kde se ponechají 30 minut. Během tohoto časového intervalu se lak úplně vytvrdí. Celková doba napájecího postupu a tepelného zpracování činí 1,5 hodiny. Charakteristiky impregnovaného transformátoru jsou tyto:

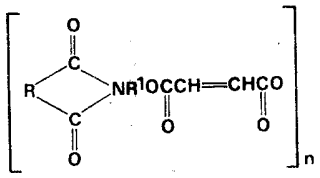
dáletrvající pracovní teplota 140 °C,
odpor izolace při pracovní teplotě 202 M

Tabulka 4

Čís.	Lak	Střední průrazné napětí při postupu stárnutí při 175 °C, kV				Variační koeficient při postupu stárnutí při 175 °C, %			
		Doba stárnutí				Doba stárnutí			
		Výchozí	1 000 h	2 000 h	3 000 h	Výchozí	1 000 h	2 000 h	3 000 h
1	podle příkladu 16	8,7	6,5	4,6	3,9	9,8	22,1	28,3	30
2	podle příkladu 16 bez nenasyceného esteru	6,8	4,5	3,1	2,0	17,8	27	24,7	43
3	podle příkladu 17	8,1	8,1	5,7	4,3	10,6	14,8	23,5	30,5
4	podle příkladu 18	7,7	6,5	5,5	4,0	16,6	28	32,2	32,2
5	Dobeckan FT-1040 Draht Terebeck 533 (firmy Dr. Beck und Co. Německá spolková republika)	5,2	3,9	3,2	1,7	23,2	30,1	37,5	46,8
6	Dobeckan ET-1060 Draht Terebeck (firmy Dr. Beck und Co.)	6,2	5,0	2,7	1,4	13,3	21,0	11,4	42,0
7	Známý prostředek podle sovětského patentu č. 318 227	6,9	4,1	2,9	1,6	11,8	27	35,8	47,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termoreaktivní lak bez rozpouštědla, který obsahuje nenasycený oligoesterimid, nenasycený monomer, inicátor radikálové polymerace, inhibitor, a urychlovač, vyznačený tím, že jako oligoesterimid obsahuje oligomer obecného vzorce I,



(I)

kde

R představuje aromatický nebo hydrogenovaný aromatický dvojvazný zbytek se 6 až 8 atomy uhlíku, který je popřípadě substituován methylem,

R^1 znamená alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku,

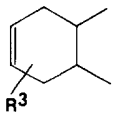
R^2 představuje zbytek epoxidové pryskyřice o molekulové hmotnosti 152 až 440,

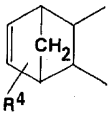
n je rovno nebo větší než 2,

přičemž hmotnostní poměr složek je tento

nenasycený oligoesterimid	40 až 65 dílů
nenasycený vinylaromatický a/nebo allylaromatický mónomer s 8 až 14 atomy uhlíku	35 až 55 dílů,
inhibitor fenolového nebo chinonového typu	0,5 až 3,5 dílu
urychlovač tvořený sloučeninou kovu přechodného mocenství	0,05 až 0,5 dílu
iniciátor tvořený peroxidem nebo iniciátor hydroperoxidového typu	0,001 až 1,0 díl.

2. Lak podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje oligoesterimid uvedeného obecného vzorce I,
kde
R znamená





kde
R^3 a R^4 znamenají vodík nebo methyl.

3. Lak podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje oligoesterimid uvedeného obecného vzoce I, kde R^1 znamená skupinu $-(CH_2)_2-$.

4. Lak podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje dodatkově sloučeninu obsahující síru, která je zvolena ze skupiny zahrnující disulfidy a polysulfidy se 6 až 14 atomy uhlíku, heterocyklické merkaptoderiváty se 3 až 7 atomy uhlíku nebo p-toluensulfochlorid v množství 0,04 až 1,3 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních laku.

5. Lak podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje dodatkově nenasycený hydroxyester kyseliny akrylové nebo methakrylové obecného vzorce II,

$$HO-R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CR^1=CH_2 \qquad (II)$$

kde
R znamená alkylen s 2 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu
R^1 a R^2 znamenají vodík nebo methyl,

$$-\underset{\underset{CH_2Cl}{|}}{CR^2}-CH^2-$$

v množství 2 až 10 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních laku.

6. Lak podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje dodatkově nenasycený oligoester elastického typu o molekulové hmotnosti 1 500 až 2 500 v množství 5 až 20 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních laku.

Severografia, n. p., závod 7, Most