

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59528

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.V.1966 (P 114 554)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.III.1970

Kl. 21 c, 2/14

MKP H 01 b

3/78

UKP

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: mgr inż. Paweł Rościszewski

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania szybkoschnącego, elastycznego silikonowego lakieru elektroizolacyjnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania szybkoschnącego elastycznego silikonowego lakieru elektroizolacyjnego, przez hydrolizę a następnie polikondensację mieszaniny metylo- i fenylochlorosilanów.

Lakiery silikonowe są to roztwory żywic silikonowych w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych.

Wiadomo, że do izolowania maszyn elektrycznych klasy H, przeznaczonej do pracy w podwyższonych temperaturach około 180°, a zwłaszcza do impregnacji oprzędu drutów nawojowych, impregnacji uzwojeń, wyrobu elastycznych ceratek, koszułek i taśm szkłosilikonowych oraz innych stosowane są lakiernicze żywice metylofenylosilikonowe o dużej elastyczności, przyczepności, a przede wszystkim o doskonałych własnościach dielektrycznych, stosunkowo niewrażliwych na zmiany temperatury, wilgotności oraz częstotliwości prądu.

Wiadomo, że zawartość grup organicznych w takich żywicach mierzona stosunkiem molowym grup organicznych do krzemu (R/Si) jest dość wysoka i leży na ogół w zakresie od 1,5 do 1,7, a związana z tym zawartość krzemu w żywicy jest na ogół niższa od 26%. Wiadomym jest również, że ze wzrostem stosunku grup organicznych do krzemu zwiększa się elastyczność żywicy, ale przedłuża się czas lub wzrasta temperatura jej utwardzania. Wiadomo wreszcie, że odporność cieplna żywic

2

metylofenylosilikonowych wzrasta ze wzrostem stosunku grup fenylowych do metylowych, ale jednocześnie pogarsza się elastyczność takich żywic.

Żywice metylofenylosilikonowe otrzymuje się najczęściej na drodze hydrolizy mieszaniny monomerów dwufunkcyjnych z grupy dwumetylodwuchlorosilanu, dwufenylo-dwuchlorosilanu lub metylofenylo-dwuchlorosilanu i trójfunkcyjnych, jak: metylo-trójchlorosilanu i fenylo-trójchlorosilanu, w odpowiednim nie reagującym z monomerami rozpuszczalniku.

Aby otrzymać żywicę lakierniczą o dobrej elastyczności i odporności cieplnej zawierającą powyżej 1,5 mola grup organicznych na mol krzemu i pomiędzy 0,5 a 1,0 mola grup fenylowych na mol grup metylowych, konieczne jest użycie obok tanih monomerów trójfunkcyjnych oraz dwumetylodwuchlorosilanu takich trudnych do wytworzenia i kosztownych monomerów jak dwufenylo-dwuchlorosilan i fenylo-metylodwuchlorosilan.

Żywice metylofenylosilikonowe otrzymane na drodze hydrolizy takiej mieszaniny monomerów i następnej polikondensacji wymagają dla pełnego utwardzenia co najmniej kilkunastogodzinowego ogrzewania w temperaturze 250° i nie wysychają nawet przy użyciu energicznych, ale nie pogarszających elastyczności katalizatorów, w temperaturze niższej jak 170°C.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznych lakierów metylofenylosilikonowych nie posiadających wymienionych wad. Zadanie techniczne prowadzące do osiągnięcia tego celu polega na zastosowaniu obok monomerów trójfunkcyjnych, jedynego najłatwiejszego do otrzymania i najtańszego monomeru dwufunkcyjnego-dwumetylodwuchlorosilanu oraz takim zwiększeniu reaktywności otrzymanego lakieru, aby możliwe było przy zastosowaniu odpowiednich katalizatorów, obniżenie temperatury suszenia lakieru do najwyższej 130°, a temperatury utwardzania do najwyższej 200°.

Aby zamierzenie to zrealizować należało do cząsteczki żywicy wprowadzać dodatkowe grupy organiczne, działające plastyfikująco, dostatecznie odporne na ogrzewanie, nie pogarszające własności dielektrycznych, ale zdolne w przeciwieństwie do grup metylowych i fenyłowych związanych z atomem krzemu, do częściowej polikondensacji w podwyższonych temperaturach, wobec odpowiednich katalizatorów.

Stwierdzono, że metylofenylosilikonowe żywice lakiernicze o dobrych własnościach dielektrycznych, dużej elastyczności, dobrej odporności cieplnej otrzymać można na drodze hydrolizy a następnie polikondensacji odpowiednio dobranych ilości dwóch, a najwyższej trzech monomerów: dwumetylodwuchlorosilanu, fenylotrójchlorosilanu i ewentualnie metylotrójchlorosilanu. Stosunki molowe użytych monomerów leżą w przedziale dwumetylodwuchlorosilanu 0,4 do 0,5 mola, fenylotrójchlorosilanu 0,4 do 0,53 mola a metylotrójchlorosilanu 0 do 0,2 mola, tak aby ogólna zawartość grup metylowych i fenyłowych w mieszaninie monomerów i w otrzymanej żywicy leżała w zakresie 1,4 do 1,5 mola na 1 mol krzemu, a stosunek molowy grup fenyłowych do metylowych w zakresie od 0,4 do 0,6.

Stwierdzono dalej, że otrzymanie żywic o dostatecznej elastyczności przy tak niskiej zawartości grup organicznych jest możliwe, jeżeli roztwór monometrów w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku organicznym z grupy węglowodorów aromatycznych, korzystnym w toluenie lub ksylenie, poddaje się jednoczesnej hydrolizie i alkoholizacji mieszaniną wody (w ilości 1—1,2 części na 1 część mieszaniny monomerów) i wyższego alkoholu alifatycznego lub cykloalifatycznego o zawartości co najmniej 4 atomów węgla w cząsteczce i o ograniczonej mieszalności z wodą, najlepiej cykloheksanolu lub butanolu w takiej ilości aby na gramoatom krzemu w mieszaninie monomerów wypadło 0,2 do 0,6 mola alkoholu.

W wyniku prowadzenia jednoczesnej alkoholizacji i hydrolizy, do cząsteczek żywicy zostają wprowadzone grupy alkoholowe, które zwiększają elastyczność i reaktywność żywicy. Otrzymany w ten sposób roztwór niskocząsteczkowej żywicy w rozpuszczalniku organicznym po zobojętnieniu i zażyciu poddaje się polikondensacji alkalicznej w temperaturze poniżej 40° wobec wodorotlenku potasu jako katalizatora, w ilości 1 mol/na 100 do 300 moli siloksanów. Polikondensację przerywa się

przez zakwaszenie po 3 do 4-krotnym wzroście lepkości.

Otrzymuje się lakiery elektroizolacyjne o doskonałych własnościach dielektrycznych, dobrej odporności cieplnej i dużej elastyczności, ale wymagającego kilkugodzinnego ogrzewania w temperaturze 200° dla wysuszenia błony. Stwierdzono dalej, że wprowadzenie do lakieru w charakterze katalizatorów 0,2 do 5% związków cynoorganicznych typu $R_2Sn(COOR')_2$, gdzie R i R' są rodnikami alkilowymi np. dwubutyldwumaleinianu butylocynowego, znanego jako stabilizator dla polichlorku winylu, amin trzeciorzędowych lub zasad amoniowych albo ich soli np. oktenianu choliny w ilościach 0,01 do 1%, pozwala obniżyć temperaturę schnięcia do 120—130° bez pogorszenia elastyczności żywicy.

Otrzymane według wynalazku żywice metylofenylosilikonowe mają dobre własności dielektryczne, dużą elastyczność, dobrą odporność cieplną.

Przykład I. do 750 części wagowych wody i 120 części wagowych alkoholu butylowego dodaje się przy energicznym mieszaniu roztwór 400 części fenylotrójchlorosilanu, 210 części wagowych dwumetylodwuchlorosilanu oraz 85 części wagowych metylotrójchlorosilanu w 1000 częściach wagowych ksylenu. Dodawanie roztworu monomerów prowadzi się w czasie około 3 godzin przy temperaturach w granicach 20—30°C. Po dalszym wymieszaniu w ciągu 1 godziny, oddziela się warstwę powstałego roztworu chlorowodoru, roztwór żywicy płucze się wodą aż do odczynu obojętnego, a następnie oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem około 650 części wagowe toluenu.

W roztworze oznacza się zawartość suchej żywicy. Roztwór rozcieńcza się do stężenia 55% ksylenem i poddaje polikondensacji alkalicznej w temperaturze około 25°C mieszając z 7,5 częściami alkoholowego, 10%-owego roztworu KOH. W czasie polikondensacji kontroluje się lepkość i przerywa się proces przez zobojętnienie katalizatora roztworem alkoholowym chlorowodoru, po 3—4 krotnym wzroście lepkości to jest do około 50 sekund mierzonej kubkiem Forda nr 4. Roztwór żywicy po polikondensacji rozcieńcza się do stężenia 50%-owego przy pomocy cykloheksanonu.

Do otrzymanego w ten sposób lakieru dodaje się 1 do 2% dwubutyldwu (maleinianu butylocynowego) dokładnie miesza i nanosi na tkaniny szklane lub szklane koszulki elektroizolacyjne, susząc je w 120—130°C w ciągu 15—20 minut. Całkowite utwardzanie żywicy zachodzi w ciągu 2—4 godzin.

Powłoki otrzymane przez utwardzenie takiego lakieru na blasze stalowej utrzymują dobrą elastyczność. Wyniki próby odporności na tłoczenie według Erichsena leży w granicach 4 do 6 mm, w czasie 50-cio godzinnego wygrzewania w 250°C. Powłoki takie mają również doskonałe własności dielektryczne zarówno w temperaturze normalnej, na przykład wytrzymałość dielektryczną 80 do 100 kV/mm, jak i w temperaturze 180°C — 50 — 60 kV/mm.

mm. Wartości te pozostają bez zmian po starzeniu w ciągu co najmniej 200 godzin w 250°C.

Żywica otrzymana z identycznej mieszaniny monometrów, rozpuszczalnika i wody oraz w tych samych warunkach, tylko bez dodatku butanolu do wody, jest znacznie mniej elastyczna. Powłoka z takiej żywicy wykazuje odporność na tłoczenie według Erichsena zaledwie od 1,5 do 3 mm, a jej utwardzenie zachodzi dopiero po kilku godzinach ogrzewania w 230°C.

Przykład II. Do mieszaniny 700 części wagowych wody i 60 części wagowych cykloheksanolu dodaje się energicznie mieszając roztwór 420 części wagowych fenylotrójchlorosilanu i 260 części wagowych dwumetylodwuchlorosilanu w 1000 częściach wagowych toluenu w ciągu około 2 godzin przy temperaturze około 25°C. Roztwór tak otrzymanej żywicy wypłukany wodą do zaniku odczynu kwaśnego zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem, oznacza zawartości części nielotnych, rozcieńcza toluenem do 55%, a następnie poddaje się polikondensacji alkalicznej wobec około 15 części wagowych alkoholowego roztworu KOH o stężeniu około 10%. Proces polikondensacji przerywa się przez zobojętnienie butanolem roztworem chlorowodoru, w chwili osiągnięcia około trzykrotnego wzrostu lepkości w stosunku do lepkości początkowej roztworu żywicy a więc około 100 cP.

Do tak otrzymanego lakieru dodaje się 0,05% oktenianu choline; powleka koszulki lub tkaniny szklane i suszy w ciągu 20 do 30 minut w 120°C. Utwardzanie żywicy zachodzi w ciągu 2 do 3 godzin w 200°C.

Tkaniny szklane powleczone takim lakierem utrzymują doskonałą elastyczność i własności elektroizolacyjne w ciągu co najmniej 500 godzin wygrzewania w temperaturze 250°C co wyraża się wytrzymałością dielektryczną w granicach 40 do 60 kV/mm uzyskiwaną zarówno na tkaninie nie zginanej jak i zginanej na pręcie o średnicy 2 mm. Odporność na tłoczenie będące miarą elastyczności powłoki z tego lakieru na blasze stalowej, zarówno utwardzanej jak i poddanej starzeniu przez 50 godzin w 250°C wyraża się wartością 7 do 9 mm według Erichsena. Żywica otrzymana w identycznych warunkach, ale bez dodatku cykloheksa-

nolu wykazuje odporność na tłoczenie według Erichsena najwyżej 4 mm.

Zastrzeżenia patentowe

5

1. Sposób wytwarzania szybkoschnącego, elastycznego silikonowego lakieru elektroizolacyjnego przez hydrolizę a następnie polikondensację mieszaniny metylo-i fenylchlorosilanów, **znamienny tym**, że jako monomery stosuje się wyłącznie dwumetylodwuchlorosilan, fenylotrójchlorosilan i ewentualnie metylotrójchlorosilan, a stosunki molowe użytych monomerów leżą w przedziałach: dwumetylodwuchlorosilanu 0,4 do 0,5 mola, fenylotrójchlorosilanu 0,4 do 0,53 mola i metylotrójchlorosilanu 0 do 0,2 mola, tak by ogólna zawartość grup metylowych i fenylowych w mieszaninie monomerów i w otrzymanej żywicy leżała w zakresie 1,4 do 1,5 mola na 1 mol krzemu i stosunek molowy grup fenylowych do metylowych w zakresie od 0,4 do 0,6, przy czym roztwór monomerów w niemieszącym się z wodą rozpuszczalniku organicznym, najlepiej z grupy węglowodorów aromatycznych, poddaje się jednoczesnej hydrolizie i alkoholizacji mieszaniną wody i wyższego alkoholu alifatycznego lub cykloalifatycznego o co najmniej 4-ch atomach węgla w cząsteczce i ograniczonej mieszalności z wodą, w takiej ilości aby na gramoatom krzemu w mieszaninie monomerów wypadło 0,2 do 0,6 moli alkoholu, a otrzymany roztwór niskocząsteczkowej żywicy po zobojętnieniu i zatężeniu poddaje się polikondensacji alkalicznej, którą przerywa się przez zakwaszenie po 3 do 4-krotnym wzroście lepkości.

35

2. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że do hydrolizy i alkoholizy metylo-i fenylchlorosilanów stosuje się mieszaninę wody i cykloheksanolu.

40

3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że do lakieru wprowadza się jako katalizatory w ilości 0,2 do 5% związki cynoorganiczne typu $R_2Sn(OCOR')$, gdzie R i R' są rodnikami alkilowymi.

45

4. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że do lakieru wprowadza się jako katalizatory w ilości 0,01 do 1% dodatki amin trzeciorzędowych lub zasad amoniowych lub ich soli.