

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 179/04 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710190244.0

[43] 公开日 2008 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 101177585A

[22] 申请日 2007.11.23

[21] 申请号 200710190244.0

[71] 申请人 中电电气集团有限公司

地址 210096 江苏省扬中市开发区中电大道

[72] 发明人 常小东 胡兆楠

[74] 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司

代理人 陆志斌

权利要求书 1 页 说明书 7 页

### [54] 发明名称

一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法

### [57] 摘要

本发明公开了一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，包括制备聚酯亚胺树脂和调漆处理步骤，在聚酯亚胺树脂的制备中，以双酚 A 二异丙醇醚代替部分乙二醇(EG)作为反应物，并且亚胺化反应分步投料进行。本发明方法能克服现有方法生产的聚酯亚胺漆包线柔韧性差、附着力低和 DV 值较小的缺点。根据本发明方法所制造的聚酯亚胺漆包线漆，涂线工艺裕度大，涂线速度快。本发明方法可以用来制造新型 180 级高 DV 值聚酯亚胺漆包线漆。

1、一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，包括制备聚酯亚胺树脂和调漆处理步骤，其特征在于聚酯亚胺树脂的制备，包括依次进行的以下步骤：

a. 将对苯二甲酸二甲酯、乙二醇、双酚A二异丙醇醚、多元醇、二甲酚和正钛酸丁酯投入反应釜，其中，对苯二甲酸二甲酯、多元醇、乙二醇和双酚A二异丙醇醚的摩尔比为2~2.2: 1.5~1.75: 1.5~2: 0.2~0.4，搅拌下升温至80~120℃，加入偏苯三酸酐和芳香二元胺，二者摩尔比2~2.1: 1，偏苯三酸酐和对苯二甲酸二甲酯的摩尔比为0.9~1: 1；继续升温至140~150℃，保温1~2小时；

b. 升温至170℃，在170℃下加入和步骤a中等量的偏苯三酸酐和芳香二元胺，在170℃保温2小时后，再次加入和步骤a中等量的偏苯三酸酐和芳香二元胺；

c. 反应物料在170℃保温0.5~1小时，升温至200℃并在200℃~205℃下保温，直至物料透明，继续保温1小时后，在200℃~205℃保温至物料粘度为200厘泊~500厘泊/200℃。

2、根据权利要求1所述的聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，其特征在于：所述的多元醇为甘油、三羟甲基丙烷或三羟乙基异氰尿酸酯，或其中两种或三种的混合物。

3、根据权利要求1所述的聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，其特征在于：所述的芳香二元胺是4, 4' -二氨基二苯甲烷或4, 4' -二氨基二苯醚，或二者的混合物。

4、根据权利要求1、2或3所述的聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，其特征在于：所述的调漆处理采用的方法是，在聚酯亚胺树脂中加入溶剂，在150℃~180℃保温3~6小时后加入溶剂和助剂，并用溶剂和/或稀释剂调节粘度和固体量。

5、根据权利要求4所述的聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，其特征在于：所述的溶剂为甲酚、间对甲酚、二甲酚或苯酚，稀释剂为溶剂石脑油、二甲苯或高沸点芳烃溶剂S100、S150、碳九或碳十溶剂。

6、根据权利要求4所述的聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，其特征在于：所述的助剂为聚钛酸丁酯、酚醛树脂和/或氟烷基树脂。

## 一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种漆包线漆的制造方法，尤其是特别涉及一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法。

### 背景技术

漆包线漆是一类重要的电工绝缘涂料，主要涂覆在各种类型不同线经裸体铜线的外层。一般是用漆包机在导体上将漆包线漆反复涂覆、高温烘焙而成。漆包线漆的功效是：使绕组中导线和导线之间产生一种良好的绝缘层，以阻止电流的流通。这层绝缘层能在长时间受潮、受热、化学品浸渍以及受到各种机械力如磨擦、弯曲、拉伸、压缩、冲击等的作用下仍能保持它原来的性能，因此漆包线的基本要求除满足优良的绝缘性能外，还应具备较高的机械强度、耐热性、耐寒性、耐化学性、耐老化性等。用于生产漆包线漆的常用树脂有聚酯、聚酯亚胺、聚乙烯醇缩甲醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺和聚氨酯等。

聚酯亚胺漆包线漆一般由聚酯亚胺树脂（漆基）、溶剂（和稀释剂）、各种助剂组成。聚酯亚胺分子包括聚酯和酰亚胺两种分子结构，使得聚酯亚胺树脂兼具聚酯的柔韧性和酰亚胺的耐热性；作为溶剂的甲酚可以充分溶解聚酯亚胺树脂；稀释剂包括二甲苯、碳九、碳十等高沸点芳烃类物质，适当添加稀释剂可以有效调节粘度并降低成本；助剂包括多个种类，分别针对流平性、耐热性、分子交联等多项指标进行提高或改善。除一般漆包线的特点外，聚酯亚胺漆包线还具有以下特点：

1. 耐热性高，耐温等级可达 180℃以上；
2. 耐冷媒性好；
3. 耐溶剂性能佳。

由于聚酯亚胺漆包线具有上述特点，尤其是它的耐热性和耐冷媒性，使它广泛应用于电机、电器、变压器、冰箱、冷冻机和工业制冷电机等等制造领域。

聚酯亚胺漆包线和聚酯漆包线相比，柔性和附着力略低，涂线工艺性较差，其涂线工艺性能主要指标 DV 值（铜线直径和车速的乘积）较低。随着漆包线行业的高速发展，对涂线工艺的要求也越来越高。面对车速更快、线经更大的要求，现有的聚酯亚胺漆包线已不能满足使用要求。

国内外关于聚酯亚胺漆包线漆的改进方法较少见诸报端。从现有的公开信息来看，改进

聚酯亚胺漆包线漆的方法，通常是在分子链中引入柔性基团，以提高树脂的柔韧性和附着力，同时改善聚酯亚胺漆的涂线工艺性；另外，使用高效的特种添加剂也可以明显的提高涂线工艺性。

目前生产聚酯亚胺漆包线漆的方式有两种：一种是德国贝克公司的一步法，将二甲酯、醇类、偏酐和二氨基二苯甲烷及部分高沸点溶剂一次性投入反应釜进行合成反应；另一种是意大利西瓦公司的两步法，先用二甲酯和醇反应生成带羟基的聚酯单体，再加入偏酐和二氨基二苯甲烷进行亚胺化，最终生成聚酯亚胺树脂。两种方法各有优劣，前者反应时间较短，但反应过程复杂，分子结构和分子量不易控制；后者分步反应，分子结构和分子量容易控制，产品性能较一步法稍好，但生产周期较长。

## 发明内容

本发明提供了一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，能克服现有方法生产的聚酯亚胺漆包线柔韧性差、附着力低和 DV 值较小的缺点，达到提高聚酯亚胺树脂的柔韧性和附着力的技术效果，依据本发明方法能生产高 DV 值聚酯亚胺漆包线漆。该方法生产的聚酯亚胺漆包线漆车速高，涂线工艺裕度大。

本发明采用如下技术方案：

一种聚酯亚胺漆包线漆的制造方法，包括制备聚酯亚胺树脂和调漆处理步骤，其特征在于聚酯亚胺树脂的制备，包括依次进行的以下步骤：

a. 将对苯二甲酸二甲酯、乙二醇、双酚 A 二异丙醇醚、多元醇、二甲酚和正钛酸丁酯投入反应釜，其中，对苯二甲酸二甲酯、多元醇、乙二醇和双酚 A 二异丙醇醚的摩尔比为 2~2.2: 1.5~1.75: 1.5~2: 0.2~0.4，搅拌下升温至 80~120℃，加入偏苯三酸酐和芳香二元胺，二者摩尔比 2~2.1: 1，偏苯三酸酐和对苯二甲酸二甲酯的摩尔比为 0.9~1: 1；继续升温至 140~150℃，保温 1~2 小时；

b. 升温至 170℃，在 170℃下加入和步骤 a 中等量的偏苯三酸酐和芳香二元胺，在 170℃保温 2 小时后，再次加入和步骤 a 中等量的偏苯三酸酐和芳香二元胺；

c. 反应物料在 170℃保温 0.5~1 小时，升温至 200℃并在 200℃~205℃下保温，直至物料透明，继续保温 1 小时，在 200℃~205℃保温至物料粘度为 200 厘泊~500 厘泊/200℃。

本发明方法在现有的聚酯亚胺树脂的制备方法中，以双酚 A 二异丙醇醚（D33 单体）代替部分乙二醇（EG）作为反应物。由于 D33 单体中含有较多醚键，使得树脂分子刚性降

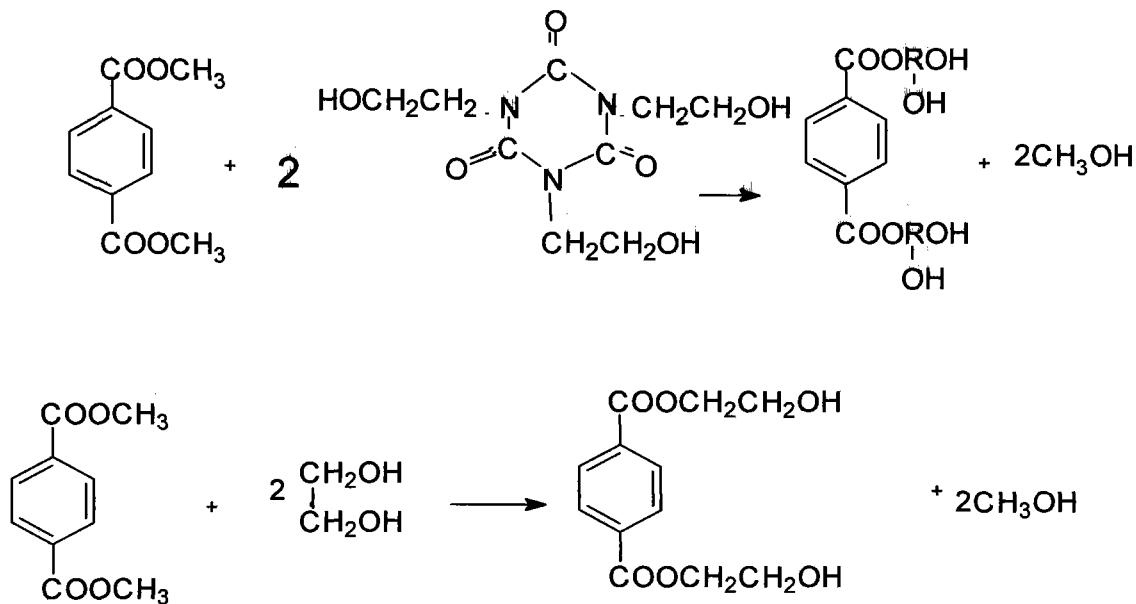
低，从而提高了聚酯亚胺树脂的柔韧性和附着力；而且 D33 单体分子两端的 1, 2—丙二醇的不对称结构，使得分子柔性进一步上升。所述的多元醇为甘油、三羟甲基丙烷或三羟乙基异氰尿酸酯（塞克），或其中两种或三种的混合物。

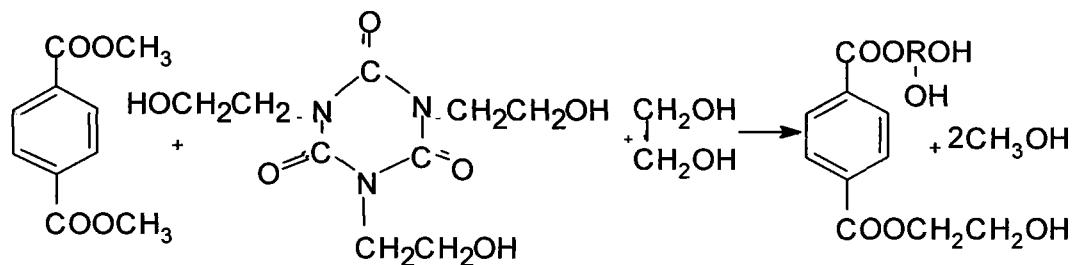
本发明在聚酯亚胺树脂的制备过程中，既不同于德国贝克公司的一步法，也与意大利西瓦公司的两步法相区别，本发明中亚胺化反应分步投料进行。本发明方法就整体而言，在步骤 a 中，酯交换反应和亚胺化反应同时进行，与一步法相似，能保留一步法的优点，生产周期比两步法缩短；与一步法不同的是，亚胺化反应物不是与酯交换反应物同时投入反应釜中，而是在其后的步骤 b 中，分步投入亚胺化反应物进行亚胺化，基本上能保持两步法反应细腻的优点，产品质量比一步法更加有保证。而且，亚胺化分批投料带来的另外一个优点是，回避了亚胺二元酸大量析出所导致的反应物料体系过于粘稠（甚至物料凝结成膏状），搅拌困难，反应不均匀等问题。上述步骤中所述的芳香二元胺是 4, 4'—二氨基二苯甲烷或 4, 4'—二氨基二苯醚，或二者的混合物。

在所述的步骤 c 中，可采用 ICI 平板粘度计进行中间控制，控制反应产物的物料粘度为 200 厘泊～500 厘泊/200℃，即可制得符合本发明目的的聚酯亚胺树脂。

上述反应原理可用化学反应式描述如下：

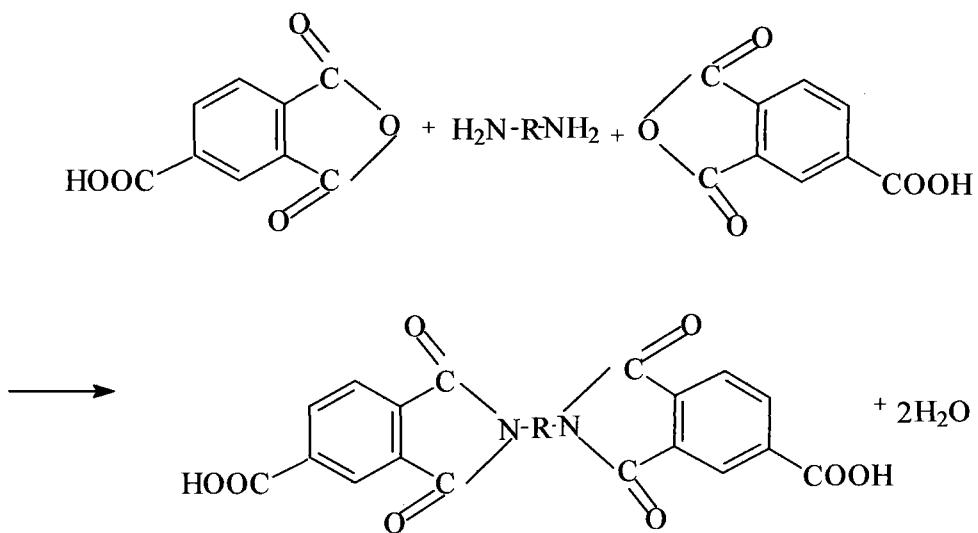
① DMT、EG、多元醇（方程式中以塞克代表）反应生成聚酯树脂：



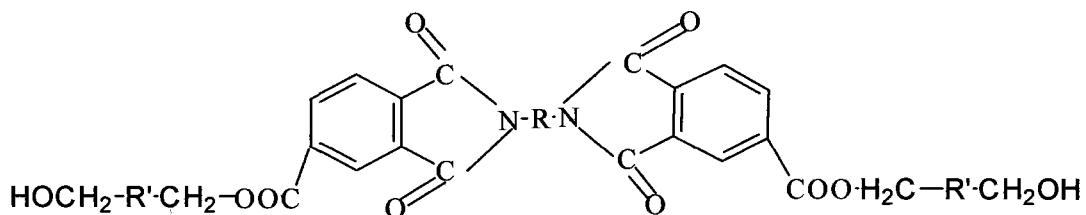


D33 单体反应与乙二醇相同。

② 偏苯三酸酐和二胺反应，生成亚胺二元酸



③ 亚胺二元酸与聚酯树脂反应，生成如下结构的预聚物



④ 最后，预聚物与交联剂进行缩聚反应，生成高分子量的聚酯亚胺树脂。

聚酯亚胺树脂制备完成后，按现有技术对其进行调漆处理，方法是加入溶剂和助剂后保温处理，再以溶剂和/或稀释剂调节粘度和固体量。实施例中采用的方法是，在聚酯亚胺

树脂中加入溶剂，在150°C~180°C保温3~6小时后加入溶剂和助剂，并用溶剂和/或稀释剂调节粘度和固体量。所述的溶剂和/或稀释剂为甲酚、间对甲酚、二甲酚、或苯酚，或者是溶剂石脑油、二甲苯或高沸点芳烃溶剂如S100、S150、碳九和碳十溶剂等；所述的助剂为聚钛酸丁酯、酚醛树脂和/或氟烷基树脂。本发明可采用高效氟烷基树脂作为流平剂，添加量极小，效果良好。

根据本发明方法所制造的聚酯亚胺漆包线漆，涂线工艺裕度大，涂线速度快。本发明方法可以用来制造新型180级高DV值聚酯亚胺漆包线漆。根据本发明方法制造的聚酯亚胺漆包线漆的性能如下表所示：

表 1

| 序号 | 性 能                 |     | 单 位 | 实 测 值          |
|----|---------------------|-----|-----|----------------|
| 1  | 外 观                 | 漆 样 | —   | 漆液均匀透明无机械杂质和颗粒 |
|    |                     | 线 样 | —   | 漆膜应基本光滑均匀      |
| 2  | 固体量 (200°C±3°C, 1h) |     | %   | 29~34          |
| 3  | 粘 度 (30°C±1°C, 4#杯) |     | S   | 25~55          |
| 4  | 急 拉 断               |     | —   | 漆膜不开裂          |
| 5  | 热 冲 击 (200°C、30min) |     | —   | 2d 不裂          |
| 6  | 软化击穿 (350°C)        |     | °C  | ≥2min          |
| 7  | 击 穿 电 压             |     | V   | ≥7800          |
| 8  | DV 值                |     |     | 22~24          |

本发明还具有如下优点：

1 本发明以D33单体代替部分二元醇，由于D33单体中含有较多醚键，使得树脂分子刚性降低，从而提高了聚酯亚胺树脂的柔韧性和附着力。D33单体分子两端的1,2-丙二醇的不对称结构，使得分子柔性进一步上升。

2 本发明结合了国内常见的一步法和两步法工艺的优点，亚胺化反应分步投料进行；就整体来讲，酯交换反应和亚胺化反应又是同时进行的，生产周期比两步法节省了三分之一左右时间，而基本上又保持了两步法反应细腻的优点，产品质量比一步法更加有保证。而且，亚胺化分批投料，回避了亚胺二元酸大量析出，导致反应体系过于粘稠，甚至物料凝结成膏的风险，有利于安全生产和设备维护。

3 本发明可采用ICI平板粘度计进行中间控制，检测时间短，能够及时反映当时反应进行的程度。

4 本发明采用了高效氟烷基树脂作为流平剂，其添加量极小，效果良好。

下面结合具体实施方式对本发明进行详细描述。本发明的范围并不以具体实施方式为限，而是由权利要求的范围加以限定。

## 具体实施方式

### 实施例 1

将对苯二甲酸二甲酯(DMT) 400g、乙二醇 200g、塞克 430g、D33 单体 270g、二甲酚 250g 和正钛酸丁酯 2g 投入反应釜内，在 80℃投入偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 207g，在 150 ℃反应 1 小时后升温至 170℃，投入第二批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 207g，继续反应 2 小时，然后加入第三批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 207g，在 170℃保温一小时后，以 10/℃升温至 200℃～205℃，保温至透明，进行中控检测，ICI 粘度达 200 厘泊～500 厘泊/200℃。合格后加入甲酚，在 155 ℃保温搅拌 4 小时后加入甲酚、二甲苯和碳九高沸点芳烃溶剂，最后加入适量的聚钛酸丁酯、酚醛树脂和氟烷基树脂。用溶剂甲酚和稀释剂二甲苯调节粘度和固体量到合格，包装。

### 实施例 2

将对苯二甲酸二甲酯 400g、乙二醇 200g、塞克 260g、三羟甲基丙烷 87g、D33 单体 270g、二甲酚 250g 和正钛酸丁酯 2g 投入反应釜内，在 80℃投入偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯甲烷 204g，在 150 ℃反应 1 小时后，升温至 170℃，投入第二批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯甲烷 204g 继续反应 2 小时，然后加入第三批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯甲烷 204g，在 170℃保温一小时后，以 10/℃升温至 200℃～205℃保温至透明，进行中控检测 ICI 粘度达 200 厘泊～500 厘泊/200℃，合格后加入甲酚，在 160 ℃保温搅拌 4 小时后加入甲酚、二甲苯和碳九高沸点芳烃溶剂，最后加入适量的聚钛酸丁酯、酚醛树脂和氟烷基树脂。用甲酚和二甲苯调节粘度和固体量到合格，包装。

### 实施例 3

将对苯二甲酸二甲酯 400g、乙二醇 200g、塞克 260g、三羟甲基丙烷 50g、D33 单体 250g、二甲酚 200G 和正钛酸丁酯 2g 投入反应釜内，在 80℃投入偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨

基二苯甲烷 204g，在 150 °C 反应 1 小时后升温至 170°C 投入第二批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 204g 继续反应 2 小时，然后加入第三批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯甲烷 204g，在 170°C 保温一小时后以 10/°C 生物至 200°C～205°C 保温至透明，进行中控检测 ICI 粘度达 200 厘泊～500 厘泊/200°C，合格后加入甲酚，在 170 °C 保温搅拌 5 小时后加入甲酚、二甲苯和高沸点芳烃溶剂 S100，最后加入适量的聚钛酸丁酯、酚醛树脂和氟烷基树脂。用甲酚和二甲苯调节粘度和固体量到合格，包装。

#### 实施例 4

将对苯二甲酸二甲酯 400g、乙二醇 150g、塞克 400g、D33 单体 270g、二甲酚 200g 和正钛酸丁酯 2g 投入反应釜内，在 80°C 投入偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 207g，在 150 °C 反应 1 小时后，升温至 170°C，投入第二批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯醚 207g，继续反应 2 小时，然后加入第三批偏苯三酸酐 410g 和 4, 4' - 二氨基二苯甲烷 207g，在 170°C 保温一小时后，以 10/°C 升温至 200°C～205°C，保温至透明，进行中控检测 ICI 粘度达 200 厘泊～500 厘泊/200°C，合格后加入甲酚，在 180 °C 保温搅拌 3 小时后，加入甲酚、二甲苯和高沸点芳烃溶剂 S150，最后加入适量的聚钛酸丁酯、酚醛树脂和氟烷基树脂。用甲酚和二甲苯等调节粘度和固体量到合格，包装。