



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.IV.1964 (P 104 337)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 21.III.1966

Kl. 21c, 2/22

MKP H 02-g

HD16 3/00

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr Zbigniew Łazowski, mgr inż. Lucjan Domagała, mgr inż. Piotr Penczek, inż. Henryk Staniak

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elastycznych materiałów elektroizolacyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznych materiałów elektroizolacyjnych wzmocnionych tkaniną szklaną jedwabną lub bawełnianą albo papierem, takich jak ceratki, koszulki i elastyczne laminaty oraz utwardzone lub nieutwardzone taśmy izolacyjne, przy zastosowaniu jako spoiwa kompozycji z żywicy nowolakowej i epoksydowej z dodatkiem substancji uelastyczniających i katalizatora współutwardzania.

Elastyczne materiały elektroizolacyjne wytwarzano początkowo przy użyciu schnących olejów roślinnych jako spoiwa. Wadą takich materiałów były niezbyt dobre własności elektroizolacyjne, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, i niedostateczna odporność na starzenie. Omawiane materiały wytwarza się obecnie, stosując jako spoiwa poliuretany i silikon. Wadą obydwu tych typów spoiw, a szczególnie silikonów, jest wysoka cena. Własności materiałów elektroizolacyjnych opartych na poliuretanach nie są zbyt dobre w podwyższonych temperaturach i w wilgotnej atmosferze.

Znane są materiały elektroizolacyjne, w których jako spoiwo stosuje się żywice epoksydowe z odpowiednimi utwardzaczami, albo żywice epoksydowe łącznie z żywicami nowolakowymi z dodatkiem katalizatorów współutwardzania, na przykład dwumetyloaniliny. Materiały te odznaczają się bardzo dobrymi własnościami dielektrycznymi i wytrzymałościowymi, ale są stosunkowo sztywne, toteż nie nadają się do wyrobu ceratek, koszulek itp.

2

Żywice epoksydowe uelastycznia się w znany sposób przez wprowadzenie odpowiednich utwardzaczy, plastyfikatorów i modyfikatorów. W tym celu stosuje się najczęściej poliaminoamidy, kwaśne poliestry kwasów o długim łańcuchu alifatycznym, ciekłe polisiarczki (tiokole), ftalan dwubutyli i epoksydowane oleje roślinne. Mieszaniny żywic epoksydowych z wymienionymi substancjami uelastyczniającymi z różnych względów są mało przydatne do wyrobu elastycznych materiałów elektroizolacyjnych (wysoka cena; w przypadku niektórych wymienionych środków uelastyczniających — niezbyt dobre własności elektroizolacyjne w podwyższonych temperaturach; niekorzystne własności technologiczne — przetwórcze spoiw przy wyrobie laminatów metodą suchą).

Stwierdzono, że elastyczne materiały elektroizolacyjne o korzystnym zespole własności elektroizolacyjnych i mechanicznych w szerokim zakresie temperatur oraz o pożądanym własnościach technologicznych — przetwórczych otrzymuje się przy użyciu spoiwa z żywicy nowolakowej i żywicy epoksydowej z dodatkiem katalizatora współutwardzania, jeżeli do spoiwa epoksydowo-nowolakowego dodaje się liniowy lub rozgałęziony poliester zakończony grupami karboksylowymi w ilości 10—250 części wagowych poliesteru na 100 części wagowych sumy żywicy epoksydowej i nowolakowej. Jako katalizatory współutwardzania stosuje się

najkorzystniej aminy trzeciorzędowe, zwłaszcza dwumetyloanilinę.

W celu otrzymania spoiwa rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w acetonie, żywicę epoksydową i żywicę nowolakową i ogrzewa się do uzyskania określonej lepkości. Do otrzymanego roztworu prekondensatu dodaje się poliestr, po czym ewentualnie kontynuuje się prekondensację; bezpośrednio przed użyciem dodaje się katalizator — współutwardzania. Otrzymanym w ten sposób spoiwem powleka się materiał wzmacniający: tkaninę bawełnianą, tkaninę szklaną, papier i inne. Powleczonego materiału ogrzewa się w celu usunięcia rozpuszczalnika i przeprowadzenia w stan B, po czym można go przechowywać przez dłuższy okres czasu.

Gotowy materiał elektroizolacyjny otrzymuje się po utwardzeniu w temperaturze 115—200°C, najczęściej pod ciśnieniem w prasie. Prekondensację żywicy epoksydowej i nowolakowej można także wykonać bez rozpuszczalnika (w stopie), po czym prekondensat rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i dodaje się poliestr.

Sposobem według wynalazku można także wytwarzać materiały elektroizolacyjne, które są dosyć sztywne po całkowitym utwardzeniu, ale są elastyczne po częściowym usieciowaniu (w stanie B). Materiały takie stosuje się jako tzw. bandaże w postaci taśm z włókna szklanego lub bawełnianego nasyconych spoiwem z dodatkiem katalizatora, które następnie częściowo się utwardza (do stanu B); bandaże otrzymane sposobem według wynalazku można w tym stanie przechowywać w ciągu kilku tygodni, a nawet miesięcy. Elastyczne taśmy nawijają się na metalowe części, które mają być izolowane i dotwardza się w podwyższonej temperaturze.

Jako liniowe lub rozgałęzione poliestry zakończone grupami karboksylowymi stosowane są według wynalazku w celu uelastycznienia kompozycji epoksydowo-nowolakowych stosuje się poliestry otrzymane z dwuzasadowych kwasów alifatycznych, takich jak glutarowy, adypinowy, sebacynowy i azelainowy, i z alifatycznych glikoli, dwuglikoli lub trójglikoli, takich jak glikol etylenowy, dwuetylenowy, trójetylenowy, 1,2 — propylenowy, dwupropylenowy, 1,3 — butylenowy i 1,4 — butylenowy. Można także stosować poliestry otrzymane z mieszanin różnych kwasów i glikoli.

W celu otrzymania rozgałęzionych poliestrów stosuje się w znany sposób dodatki składników zawierających więcej niż 2 grupy karboksylowe lub wodorotlenowe w cząsteczce, jak gliceryna, trójmetylolopropan i pentaerytryt. W celu otrzymania poliestrów o cząsteczkach zakończonych grupami karboksylowymi albo stosuje się molowy nadmiar kwasów dwuzasadowych w stosunku do glikoli, albo poliestr zawierający alkoholowe grupy wodorotlenowe na końcach cząsteczek poddaje się reakcji z cyklicznym bezwodnikiem kwasu dwuzasadowego, takim jak bezwodnik maleinowy lub ftalowy, wziętym w ilości 80—100% stosunku do stechiometrycznej w przeliczeniu na grupy wodorotlenowe.

Stopień uelastycznienia można regulować nie tylko ilością dodanego poliestru, lecz także jego ciężarem cząsteczkowym. W związku z tym można stosować poliestry o różnych ciężarach cząsteczkowych — od 500 do 10000, najkorzystniej od 2000 do 7000 i o liczbie kwasowej, wynoszącej 11—220 mg KOH/1g poliestru, najkorzystniej 15—60 mg KOH/1g.

Wzajemny stosunek ilości trzech podstawowych składników: żywicy epoksydowej, żywicy nowolakowej i kwaśnego poliestru ustala się w zależności od pożądanego stopnia uelastycznienia. W czasie współutwardzania tych trzech składników zachodzi reakcja fenolowych grup wodorotlenowych z grupami epoksydowymi, przy czym powstają alifatyczno-aromatyczne wiązania eterowe i alkoholowe grupy wodorotlenowe, oraz reakcja grup karboksylowych z grupami epoksydowymi, przy czym powstają wiązania estrowe i alkoholowe grupy wodorotlenowe.

Ponieważ kwaśny poliestr zużywa w ten sposób grupy epoksydowe, to kompozycje wymagają użycia stosunkowo większych ilości żywicy epoksydowej w stosunku do żywicy nowolakowej, niż kompozycje nieuelastycznione. Im więcej stosuje się poliestru, tym więcej należy użyć żywicy epoksydowej. W kompozycjach zawierających za mało żywicy epoksydowej poliestr pozostaje częściowo niezwiązany, co przejawia się w tak zwanym odlepie po utwardzeniu.

W zależności od ilości poliestru bierze się od 10 do 150 części wagowych żywicy nowolakowej na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Jako żywicę epoksydową stosuje się najkorzystniej żywicę epoksydową o jak najmniejszym ciężarze cząsteczkowym, otrzymaną z dianu i epichlorohydryny.

Przykład I. Otrzymywanie laminatów.

Żywica epoksydowa małowcząstecz-			
kowa	50	części	wagowych
Żywica nowolakowa	50	"	"
Poliestr z kwasu adypinowego			
i glikolu dwuetylenowego o			
ciężarze cząsteczkowym 6000			
i liczbie kwasowej 18 mg			
KOH/1g poliestru	80	"	"
Aceton	100	"	"
Dwumetyloanilina	2	"	"

Do reaktora zaopatrzonego w mieszałkę, chłodnicę zwrotną, płaszcz grzejny, włącz i zawór spustowy wprowadza się aceton, a następnie przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami rozdrobnioną żywicę nowolakową. Po rozpuszczeniu żywicy nowolakowej dodaje się żywicę epoksydową i ogrzewa przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora do temperatury 50—70°C, utrzymując roztwór w stanie łagodnego wrzenia przez okres 10 godzin.

Następnie chłodzi się spoiwo do temperatury pokojowej i wprowadza żywicę poliestrową. Po dokładnym wymieszaniu zlewa się spoiwo do zbiorników. Bezpośrednio przed użyciem dodaje się do spoiwa katalizator — dwumetyloanilinę i po dokładnym wymieszaniu nasycza się nośnik — tkaninę

szklaną, bawełnianą lub papier w typowych urządzeniach powlekających lub metodą kontaktową. Po wysuszeniu tkaninę szklaną powleczoną spoiwem tnie się na określone wymiary, układa w warstwy i prasuje w prasach półkowych pod ciśnieniem 40 kG/cm² w temperaturze od 150°C w czasie 6 minut na milimetr grubości prasowanego laminatu.

Przykład II. Otrzymywanie ceratek izolacyjnych.

Żywica epoksydowa małowaznacz-	100 części wagowych		
kowa	50	"	"
Żywica nowolakowa	50	"	"
Poliester z kwasu adypinowego			
i glikolu dwuetylenowego o			
ciężarze cząsteczkowym 3000			
i liczbie kwasowej 50 mg			
KOH/1g poliestru	150	"	"
Aceton	200	"	"
Dwumetyloanilina	2	"	"

Do spoiwa epoksydowo — nowolakowego przygotowanego według przykładu 1 wprowadza się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej żywicę poliestrową, po czym ogrzewa się przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora do temperatury 50—70°C i utrzymuje w stanie łagodnego wrzenia przez okres 5 godzin. Następnie ochładza się spoiwo do temperatury pokojowej i zlewa do zbiorników. Przed użyciem do impregnacji dodaje się do spoiwa katalizator — dwumetyloanilinę i po wymieszaniu nasycza się tkaninę szklaną spoiwem w powlekarzach lub metodą kontaktową. Powleczoną spoiwem tkaninę suszy się w temperaturze 90°C przez 15 minut a następnie utwardza się w temperaturze 150°C w czasie 30 minut.

Przykład III. Otrzymywanie taśm izolacyjnych.

Żywica epoksydowa małowaz-	100 części wagowych		
steczkowa	50	"	"
Żywica nowolakowa	50	"	"
Poliester z kwasu adypinowego			
i glikolu dwuetylenowego o			
ciężarze cząsteczkowym 3000			
i liczbie kwasowej 30 mg			
KOH/1 g poliestru	50	"	"
Aceton	100	"	"
Dwumetyloanilina	2	"	"

Spoiwo o podanym wyżej składzie przygotowuje się według przykładu 2. Bezpośrednio przed otrzymywaniem taśm dodaje się do spoiwa katalizator dwumetyloanilinę i po dokładnym wymieszaniu nasycza się taśmy szklane, bawełniane lub papierowe na powlekarzach lub metodą kontaktową. Po nasyceniu suszy się taśmy w temperaturze 80°C celem odpędzenia rozpuszczalnika i przeprowadzenia kompozycji żywic w stan B.

Wysuszone taśmy stanowią produkt gotowy nadający się do izolacji elementów elektrycznych metodą nawijania. Utwardzanie taśm nawiniętych na elementy elektryczne następuje samorzutnie w temperaturze pokojowej w okresie dwóch tygodni lub dokonywane jest przez nagrzewanie tych taśm promiennikami w temperaturze 100°C przez okres 3 godz.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznych materiałów elektroizolacyjnych, zwłaszcza laminatów, ceratek, koszulek oraz utwardzonych i nieutwardzonych taśm, z modyfikowanego spoiwa z żywicy nowolakowej i epoksydowych i z materiałów wzmacniających z włókien naturalnych organicznych i nieorganicznych, takich jak tkaniny szklane, tkaniny bawełniane jedwabie i papier, przez nasycenie materiału wzmacniającego spoiwem, z dodatkiem trzeciorzędowej aminy jako katalizatora współutwardzania, wysuszenie i utwardzenie w temperaturze 115—200°C, najczęściej pod ciśnieniem, **znamienny tym**, że jako spoiwo stosuje się roztwór otrzymany przez dodanie poliestru, zakończonego grupami karboksylowymi, w ilości 10—250 części wagowych poliestru na 100 części wagowych sumy żywicy epoksydowej i nowolakowej do prekondensatu żywicy epoksydowej i żywicy nowolakowej wziętych w ilości 10—200 części wagowych żywicy nowolakowej na 100 części wagowych żywicy epoksydowej, w rozpuszczalniku organicznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliester o cząsteczkach zakończonych grupami karboksylowymi stosuje się liniowe lub rozgałęzione poliestry dwuzasadowych kwasów alifatycznych zwłaszcza kwasu adypinowego, o ciężarze cząsteczkowym 500—10000, najkorzystniej od 2000 do 7000, i liczbie kwasowej 11—220 mg KOH/1 g poliestru, najkorzystniej 15—60 mg KOH/1g.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako poliester stosuje się produkt reakcji nasyczonego poliestru, zakończonego wyłącznie lub częściowo grupami wodorotlenowymi, z bezwodnikiem cyklicznym kwasu dwuzasadowego, najkorzystniej maleinowego lub ftalowego wziętym w ilości 80—100 moli bezwodnika kwasowego na każde 100 moli grup wodorotlenowych w poliestrze.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że poliester poddaje się w roztworze prekondensacji z żywicą epoksydową i nowolakową przed dodaniem katalizatora i powleczeniem.