

国外专利资料专辑 1-1

无溶剂电绝缘漆

1977

科学技术文献出版社

国外专利资料专辑1-1

无溶剂电绝缘漆

(限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 7.5 印张 240 千字

统一书号: 15176·226 定价: 1.20元

1977年9月出版

前 言

无溶剂电绝缘漆是一种有发展前途的绝缘材料，国外从四十年代已开始研究。我们根据毛主席关于“**洋为中用**”的教导，在本辑内收集了1965—1975年的美国、英国、日本、西德、苏联及1970—1975年法国、瑞士等国家的有关无溶剂绝缘漆方面的专利，作成文摘，共565条，供国内有关科研和生产单位参考。上述专利说明书，除注有※号者外，在中国科学技术情报所均有收藏，可供查阅或委托复制。

在国外文献中，“无溶剂电绝缘漆”除以这一主题词出现外，还有相当数量是以浇注胶（casting），包封胶（Encapsulating），灌封胶（potting）等名称出现，所以本辑收集的范围，除以低聚物为基的无溶剂浸渍漆外，还包括浇注胶、灌封胶、包封胶、有关的无溶剂粘合剂及膏状物。一些无溶剂电绝缘漆的应用工艺和工装，本辑也一并收录于内。

根据已收集到的专利内容来看，目前国外无溶剂电绝缘漆，按漆基可大致分为七类：一、无溶剂聚酯；二、无溶剂环氧；三、无溶剂聚氨酯；四、无溶剂聚丁二烯；五、无溶剂聚酯亚胺；六、无溶剂聚酰亚胺；七、无溶剂有机硅树脂。本辑按上述顺序，分国家、依公布日期先后编排。文摘的左上角号码为专利号，右上角号码为顺序号。

在我们的选题过程中，对聚酯类中的聚酯料团，有机硅类中的室温硫化硅橡胶，中温硫化硅橡胶，聚氨酯类中的湿固化弹性体，以及上述各类的粉末涂料等，均未收集或仅摘选了有限篇数，特此说明。

由于我们政治水平和业务水平较低，而且时间有限，查漏、选错、译误之处，在所难免，敬请批评指正。

桂林电器科学研究所

目 录

前言

无溶剂电绝缘可聚合树脂组成物概况	(1)
一、无溶剂漆	(1)
二、浇注胶	(5)
三、粉末涂料	(6)
四、应用工艺	(7)

文摘:

一、无溶剂聚酯	(9)
二、无溶剂环氧	(27)
三、无溶剂聚氨酯	(76)
四、无溶剂聚丁二烯	(79)
五、无溶剂聚酯亚胺	(83)
六、无溶剂聚酰亚胺	(87)
七、无溶剂有机硅树脂	(97)
八、其他	(107)

无溶剂电绝缘可聚合树脂组成物概况

无溶剂电绝缘可聚合树脂组成物是指固化过程中没有溶剂挥发,整体同时固化的树脂组成物。在组成物中可以加入填料,也可以不加入填料。可以以液状、糊状使用,也可以以粉状使用。液状无填料的无溶剂可聚合树脂组成物通常称之为无溶剂漆。液状或糊状的有填料的无溶剂树脂组成物通常称之为浇注胶。以粉状使用的无溶剂可聚合树脂组成物通常称之为粉末涂料。但它们之间并无严格的界限,浇注胶也有不加入填料的,而无溶剂漆也有加入少量的填料的。本文分无溶剂漆、浇注胶、粉末涂料和应用工艺四部分,简要介绍国外无溶剂电绝缘可聚合树脂组成物的发展动态。

一、无溶剂漆

无溶剂漆概念始于30年代,真正作为工业产品投入生产并在电工中应用是从40年代开始的。无溶剂漆比之有溶剂漆,内干性好,浸烘时间短,导热性好,绝缘层无气隙,耐电晕性高,浸渍工艺便于采用机械化和自动化,显著减少环境污染,在技术上和经济上具有重要意义。因此各国竞相研制,近十几年来发展更快,从品种,除不饱和聚酯和环氧无溶剂漆外,又发展了聚氨酯、聚丁二烯、聚酯亚胺、聚酰亚胺和有机硅树脂等无溶剂漆系列。从应用角度看,除作为浸渍漆外,又扩大到作复盖漆、漆包线漆、漆布漆、硅钢片漆、无气隙层压板、棒、管、筒、环及多胶粉云母带的粘合剂。从微型的电子元件到百万瓩级以上的大型高压发电机,从日用电器到超高压电气设备,从深冷到耐高温场合使用的电气电子装置都可找到无溶剂漆的用例。

(一)无溶剂不饱和聚酯漆

无溶剂不饱和聚酯漆是最早出现的无溶剂电绝缘漆。通常的无溶剂不饱和聚酯漆是由顺酐、苯酐和乙二醇或丙二醇缩合制成的不饱和聚酯和苯乙烯、阻聚剂、引发剂组成的,有时还加入催干剂。通过调节顺酐和苯酐的配比及控制聚合度,可制成固化物从柔软到刚硬的各种不饱和聚

酯,顺酐含量多,交联密度大,固化物硬,反之固化物的可挠性好。这种漆的优点是粘度低,贮存期长,成本低。但耐热性不高,在130℃以上机电性能明显下降;收缩率较大,约8—10%;苯乙烯作活性单体,固化过程中挥发大,约25—30%,有刺激臭味;表面干性差;对细铜线有侵蚀。为克服上述问题,近年来国外进行了广泛研究,得出一些结论,找到一些改性措施。

1. 提高耐热性

提高耐热性大致有如下办法:(1)酸组份改性:采用间苯二甲酸,萘酐和顺酐加成物,蒽和顺酐加成物部分代替苯酐。(2)醇组份改性:采用4个碳以上的高沸点的二元醇,双酚A二烷基醚,氢化4,4'-二羟基二苯丙烷,新戊二醇部份或全部代替乙二醇或丙二醇。(3)在聚酯分子主链中引入亚胺键,硅氧烷。(4)用其他树脂改性,例如二甲苯树脂,三聚异氰酸酯。(5)采用耐热性活性单体,例如邻苯二甲酸二丙烯酯,间苯二甲酸二丙烯酯,三聚异氰酸三丙烯酯。在这种场合,不饱和聚酯也必须有较高的耐热性。

2. 改进表面干燥性

不饱和聚酯无溶剂漆表层干性不好是由于空气中氧的阻聚作用,因为游离基和氧的反应比不饱和聚酯中双键和活性单体的加聚反应速度来得快。改进表面干燥性的方法,有化学法和物理法。化学法:例如在酸组份中加入四氢苯酐,桥内次甲基四氢苯酐。在醇组份中加入丙烯基缩水甘油醚或其他三元醇的单丙烯基醚,在活性单体中引入含丙烯基醚基的单体,环氧化油、双环戊二烯;物理法:例如添加腊状物,把空气和涂层隔绝;采用电子射线固化,用氮气代替照射室内的空气。

3. 降低收缩率

不饱和聚酯漆中各组份的分子量较小,在交联成大分子网状结构时,分子空间剧烈收缩,故固化收缩率较大。研究表明,不饱和聚酯中各组份对收缩率的影响不同,顺序如下:活性单体;乙酸乙烯酯>苯乙烯>邻苯二甲酸二丙烯酯。

饱和酸：己二酸>苯酐>六氯甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸。二元醇：乙二醇>丙二醇>一缩乙二醇。其中活性单体对收缩率影响最大，如添加量超过30%时，体积收缩率将不能低于5%，聚酯分子中的不饱和度也有较大的影响，饱和度越大，收缩率越大。在醇组份中加入双酚A烷基基醚、氢化双酚A、氢化聚丁二烯、长链二元醇，在酸组份中引入丙烯酸化合物，以及采用分子量大的活性单体，例如二苯醚二甲酸二丙烯酯都能在一定程度上使固化收缩率降低。

4. 减少活性单体挥发

苯乙烯作活性单体，在固化时挥发大，下列方法都能使挥发量减少：（1）采用邻苯二甲酸二丙烯酯，间苯二甲酸二丙烯酯，二苯醚二甲酸二丙烯酯，三聚异氰酸三丙烯酯等高沸点活性单体制成无臭味的无溶剂不饱和聚酯漆。（2）采用连续浸渍工艺，使浸渍都在密闭系统中进行。

（3）低温固化。（4）辐照固化：因薄漆层热固化时，活性单体挥发特别厉害，如采用紫外线固化，挥发量可减少到1~2%，甚至更少。

除了上述不饱和聚酯漆外，还有如下几类其他类型的不饱和聚酯无溶剂漆：

1. 邻苯二甲酸二丙烯酯

无溶剂邻苯二甲酸二丙烯酯漆是由邻苯二甲酸二丙烯酯预聚物组成，这种漆的酸价低，粘度低、耐热性好，但机械强度较差，适于作细线线圈的浸渍漆及层压板的粘合剂。

2. 丙烯酸酯

无溶剂丙烯酸酯漆是由环氧丙烯酸酯和苯乙烯或丙烯酸甲酯预聚物单独组成，前者添加光敏剂，可用光固化，后者是热塑性的，使用温度有限制，主要作浇注胶。无溶剂不饱和聚酯漆由于贮存稳定性好，固化快，价格低，现在广泛用作低压电机和电器的浸渍漆。

（二）无溶剂环氧漆

无溶剂环氧漆是一种量大面广的无溶剂电绝缘漆，是由环氧树脂、固化剂、固化促进剂和稀释剂组成。最常用的环氧树脂是低分子量的双酚A二缩水甘油醚（环氧当量180~200，粘度约100~150泊），这种环氧树脂因制造方法不同，其分子量分布、杂质和含氯量也不一样，对树脂的反应活性及固化物的性能有影响，例如在合成环氧树脂时，环氧氯丙烷中含有2,3-二氯丙烯-1, 1, 2, 3-三氯丙烷和二氯丙烷等杂质，会使环

氧树脂的质量显著变坏。在要求耐热性更高的场合，采用酚醛环氧和脂环族环氧树脂，这两类环氧树脂虽有较高的耐热性，但固化物较脆，反应活性较低，使用时往往要改性，通常和双酚A环氧树脂混合使用，一般地，酚醛环氧的混合比约40%，脂环族环氧树脂约20%。二缩水甘油醚环氧树脂，例如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯等粘度低、机电性能较好，也适于作浸渍树脂。近来还出现一些新型环氧树脂，例如缩水甘油基海因环氧树脂、有机硅改性环氧、双酚F环氧树脂等也有希望作无溶剂浸渍树脂。环氧固化剂种类很多，大致分为胺类、酸酐、潜伏性固化剂和高分子化合物四类。稀释剂倾向于采用高沸点的，常用的有丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚等。新戊二醇二缩水甘油醚是一种新型稀释剂，粘度低，约4厘泊，性能较丁基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚的好。适当选择上述各组份和配方量，可制成软至硬的，低、中、高温固化的，耐热等级B、F、H、C级的适于特定要求的无溶剂环氧漆。目前国外无溶剂环氧漆的牌号甚多，但归纳起来，大致有如下类型：（1）双酚A环氧树脂/胺固化剂系统。这类漆的特点是固化温度低，固化速度快，热性能较好，但贮存期很短，电性能不够好，更多作浇注胶。（2）环氧树脂/酸酐或混合酸酐系统。这类漆的特点是贮存期较长，约1个月左右，固化温度较高，固化速度慢，往往要添加固化促进剂，常用的固化促进剂有苄基二甲胺，DMP-30，DMP-10，另一类是潜伏性固化促进剂，例如有机硼络合物，有机磷络合物，有机硫络合物和羧酸盐等。（3）环氧树脂/潜伏性固化剂系统。这类漆的贮存期长，例如用三氟化硼单乙胺或类似的硼络合物可长达6个月以上，但环氧/三氟化硼单乙胺漆只能用于低压场合，据报道，如用于6.9千伏以上的电机，绝缘热耗大，容易发生击穿。（4）杂环环氧树脂/环氧固化剂系统。这类漆的耐热性高，例如瑞士西巴公司研制的海因环环氧树脂和日本日立制作所从环氧和异氰酸酯加聚制成含噁唑烷酮环环氧无溶剂漆（IO树脂）都属于这一类。（5）脂环族环氧/高分子化合物系统。这类漆的耐热性高，例如通用电气公司研制的双环戊二烯二环氧和间苯二酚甲醛缩聚物无溶剂环氧漆便是一例。（6）环氧酯/酸酐系统。这类漆是由低分子量的环氧树脂或固体环

氧树脂和顺酐反应至半酯, 然后加入苯乙烯, 环氧固化剂, 过氧化物及其他助剂组成。这类漆具有环氧和聚酯的某些特征, 特别是抗冲性好, 贮存期较长, 除作浸渍漆外, 还被用作无溶剂多胶粉云母带的粘合剂。

无溶剂环氧漆的研究动向是提高耐热性, 延长贮存期和低温固化。普通双酚A环氧树脂的热态机电性能不够好, 如前所述, 它可通过和酚醛环氧、脂环族环氧和含海因环环氧树脂配合使用, 或在组份中引入异氰酸酯, 使固化后分子中含有C—N键, 或加入二烯型二烯基化合物, 使交联环增加等手段来提高耐热性, 现在已有一系列F、H级耐热环氧漆, 但H级耐热环氧漆在应用上仍存在着一定的问题, 例如固化温度高, 贮存稳定性不够好, 韧弹性不够理想。在延长贮存期方面, 从材料角度, 实际上是寻找新型固化剂的问题, 但从国外大电机浸渍漆以环氧酸酐系统居多的情况来看, 似更多从应用工艺上寻找补救办法, 例如漆在低温贮存, 分批添加新漆等, 详见工艺部分。

无溶剂环氧漆的综合性能比聚酯好, 特别是收缩率低, 约1—5%, 仔细控制可降至0.25%, 和铜的粘结力高, 热态机电性能也较高, 故从50年代无溶剂环氧漆一问世, 便被电气工业用来代替聚酯无溶剂漆作大型高压电机的浸渍漆, 大约从1965年以后, 世界上采用真空压力浸渍法制造大型高压电机的厂家都是采用环氧漆, 从70年代以来, 还纷纷报道采用F级环氧浸渍漆, 但目前大多用于中型高压电机和苛刻条件下使用的F级低压电机。无溶剂环氧漆除作电机浸渍漆外, 还用来作超高压电气设备用高强度丝绕管筒等层压制品的粘合剂, 例如50万伏级SF₆断路器中的输气管, 长12呎, 直径3吋, 要求能承受250磅/吋²压力, 过去这种管是用酚醛纸管, 但酚醛纸管会受SF₆分解气体腐蚀, 现在改用高强度的环氧丝绕管。

(三) 无溶剂聚氨酯漆

无溶剂聚氨酯漆是由二异氰酸酯和多元醇在催化剂作用下生成的, 常用的二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、已撑二异氰酸酯、三甲基已撑二异氰酸酯等。常用的多元醇有聚酯型和聚醚型, 聚酯型多元醇例如蓖麻醇酸酯, 聚醚型多元醇例如聚四氢呋喃二醇、聚丙二醇、聚丁二醇。聚酯型的水解

稳定性较差, 聚醚型的水解稳定性和耐热性虽然较好, 但吸潮性大, 在苛刻条件下也会水解。常用的固化剂是有机锡和胺化合物。无溶剂聚氨酯有两种类型, 一种是直接混合型的, 二异氰酸酯和二元醇分别包装, 使用时按比例混合。另一类是预聚型的, 即把过量的二异氰酸酯和二元醇部份预聚, 制成聚氨酯预聚物。直接混合型的因其中的氰酸基未加以封闭, 毒性较大, 预聚型的毒性较小, 反应活性低, 贮存期长, 使用方便。在聚氨酯组成中还经常采用油改性, 例如用蓖麻油代替多元醇可提高聚氨酯的韧弹性, 在聚酯型聚氨酯中常加入稳定剂来提高水解稳定性, 例如用碳二亚胺, 这种稳定剂起去水剂的作用。无溶剂聚氨酯漆中也可加入苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等活性单体。无溶剂聚氨酯有较高的抗冲强度, 较高的绝缘性能, 可用来浸渍变压器线圈和电机线圈, 但更多用于浇灌电缆头、其他电气接头和绝缘子。

值得指出的是, 无溶剂聚氨酯漆和胶在贮存和使用时, 应注意防止和水份接触, 水份会和二异氰酸酯反应, 放出CO₂气体, 不但破坏漆层, 而且使性能下降。在配漆时原料要干燥, 配好的漆或组份要密封保存, 应用时被绝缘件不能用含有活泼氢的试剂洗涤, 最好先在真空烘箱中干燥处理, 还应严格按绝缘工艺处理才能得到无气隙的绝缘。

(四) 无溶剂聚丁二烯漆

无溶剂聚丁二烯漆可由分子量1000—4000的聚丁二烯-1,2和苯乙烯混合制成, 但以聚丁二烯-1,2直接使用的场合较少, 更多地都作了改性, 由于聚丁二烯分子中含有双键、链端又往往带有羟基或羧基, 叔碳上的氢原子也是活泼的, 可以通过加成、缩聚、氢化等进行各种改性: (1) 顺酐改性。这是通过聚丁二烯上的端羟基和顺酐、饱和二元酸缩聚生成不饱和聚酯, 然后添加苯乙烯制成所谓“无溶剂橡胶”。在这种场合, 聚丁二烯都先进行氢化还原反应, 使之变成氢化聚丁二烯醇。(2) 与其他烯烃类加聚。这是通过聚丁二烯叔碳上的活泼氢和其他双烯中的双键加聚得到接枝共聚物。例如和双环戊二烯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯等加聚, 然后溶于苯乙烯制成改性聚丁二烯无溶剂漆。(3) 环氧化。这是通过聚丁二烯上的双键在过醋酸这类过氧化物存在下把部份双键氧化成环氧环, 制成含环氧基的聚丁二烯, 由于分子中含有羟基和环氧基, 粘结性显著

提高,可用作复铜箔板的粘合剂。(4)异氰酸酯改性。这是通过聚丁二烯端羟基上的活泼氢和二异氰酸酯反应而生含胺基甲酸酯的聚丁二烯,这种改性的聚丁二烯比聚酯型的聚氨酯的水解稳定性好,比聚醚型的聚氨酯的吸潮率小。

无溶剂聚丁二烯具有优异的韧性,良好的机电热性能(F级),可作电机线圈的浸渍漆,在电视机中已广泛用它作偏转线圈的浸渍漆,解决了过去因线圈发热使绝缘软化甚至发生火灾的问题。聚丁二烯在高温下的介电性能很好, $\epsilon^* \tan \delta$ 随温度变化很小,特别适于作微波器件和其他电子元件的灌封胶。聚丁二烯来源丰富,是一种有发展前途的无溶剂树脂。

(五) 无溶剂聚酯亚胺漆

无溶剂聚酯亚胺漆是由含亚胺键的不饱和聚酯和苯乙烯组成的。故文献中常常称之为耐热不饱和聚酯。在分子中引入亚胺键无非是采用亚胺酸代替饱和酸,或者是用亚胺醇部份代替二元醇两条技术路线。亚胺醇的制造方法有:(1)四氢苯酐和醇胺缩合。(2)偏苯三酸酐和二元胺、二元醇缩合。(3)均苯四酸和醇胺缩合。(4)二环辛烯三酸、醇胺和二元醇缩合,较多采用(2)和(4)的方法。亚胺酸的制造方法有:(1)偏苯三酸酐和脂肪胺或芳胺缩合。(2)二环辛二烯三酸和二元胺缩合。(3)偏苯三酸酐,胺基酸和二元醇缩合。(4)均苯四酸和胺基酸缩合。较常用(2)和(3)的方法。

不饱和聚酯亚胺的制法和固化机理与普通的不饱和聚酯大致相同。但不饱和聚酯亚胺的耐热性高,达F、H级,和常用的耐热漆包线的相容性好,较多地用作F级电机的浸渍漆和耐热浇注胶。例如西欧小型标准电动机设计中,浸渍漆就是采用聚酯亚胺。

(六) 无溶剂聚酰亚胺漆

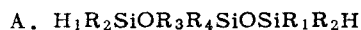
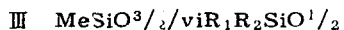
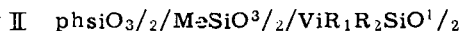
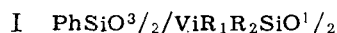
无溶剂聚酰亚胺漆是70年代出现的新型耐热无溶剂漆,是由双马来酰亚胺、单马来酰亚胺或其混合物和环氧树脂或其他稀释剂组成。这类漆在文献中有时也称之为耐热无溶剂环氧漆。双马来酰亚胺型无溶剂漆最早是由日本东芝电气公司研制成功的,已有产品市售,现在许多公司也在研制,从配方来看,大致有如下几种类型:(1)单马来酰亚胺和双马来酰亚胺的混合物添加过氧化物。(2)双马来酰亚胺、单马来酰亚胺或其混合物和双酚A环氧树脂或脂环族环氧树脂添加

环氧固化剂,有时还加入稀释剂。(3)双马来酰亚胺和二胺或/和单胺添加过氧化物。(4)双马来酰亚胺和不饱和聚酯或不饱和聚酯亚胺添加过氧化物。(5)双马来酰亚胺和三聚异氰酸三丙烯酯或间苯二甲酸二丙烯酯或偏苯三酸三丙烯酯预聚物添加过氧化物。

无溶剂聚酰亚胺的耐热性很高,达H级,可作耐高温电机和小型干式变压器的浸渍漆,也可作耐高温的灌注胶,但这类漆,室温时的粘度大,虽在60—90°C时粘度明显下降并长时间保持稳定,可以浸渍,但浸渍温度较高,例如90—110°C,使用不方便,价格也较贵。

(七) 无溶剂有机硅漆

无溶剂有机硅漆是由液体乙烯基聚硅氧烷低聚物和引发剂(或催化剂)或环氧硅氧烷添加环氧固化剂组成的,乙烯基聚硅氧烷可通过适当选择各种氯硅烷单体来调节分子中各种有机基团的比例以满足特定要求,美国道康公司对由下述结构单元组成的双组分加聚型无溶剂有机硅组合物进行了研究。



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别为苯基或甲基。研究表明:I、II和A的组成物有良好的抗冲性。I、II和B的组成物有较高的机械强度,但较脆,这是由于交联密度大,前二者适于作灌封胶,后二者可以作浸渍漆。III和A、B的组成物机械强度低,耐热性不好,但耐溶剂性和耐电晕性较好,这是因为组份中不含苯基的结果。此外也有在研究用丙烯酸聚硅氧烷作无溶剂有机硅树脂。

常用的引发剂是二枯基过氧化物,过氧化苯甲酰,过氧化苯甲酰特丁酯等,常用的催化剂是氯铂酸或铂的络合物,在一些场合,还加入三聚异氰酸三丙烯酯或乙烯基环己烷作活性稀释剂。热固化的无溶剂有机硅漆有如下几类:(1)乙烯基甲基苯基聚硅氧烷/含氢有机聚硅氧烷/氯铂酸系统。这类漆是双组份的,起始粘度较低,约10泊,50°C时约2.5泊。美国道康公司的Silicone

和苏联的MΦBΓ-1, MΦBΓ-3都属此类。(2) 乙烯基甲基苯基聚硅氧烷/过氧化物系统。这类漆的起始粘度较高, 加热时粘度迅速下降, 在60~90℃范围内粘度低且长时间保持稳定。苏联的K-67和K67Φ属于这一类。(3) 环氧有机聚硅氧烷/环氧固化剂系统。

无溶剂有机硅漆的耐热性很高, 耐辐照性很好, 可在-60~260℃范围内使用。目前主要用作H级牵引电机、原子能电站冷却水循环泵用电动机、核反应堆控制棒的传感线圈和小型干式变压器的浸渍漆, 以及作耐高温陶瓷塑料的粘合剂。

二、浇注胶

浇注胶是和无溶剂漆同年代出现的产品, 据报道, 不饱和聚酯和环氧树脂最早是以浇注胶的形式用于电工绝缘。除填料外, 浇注胶的组份大致和无溶剂漆相似, 电工用的浇注胶按树脂种类分也和无溶剂漆具有大抵相同的品种。电子工业的浇注胶、灌封胶和包封胶则种类更多。在电工中应用最多、最广的是环氧浇注胶, 特别是近代输变电电压不断高压超高压化, 电机电器在特殊环境使用的机会日见增多, 超导发电和输变电设备研究活跃, 电子装置组装高密度化, 对浇注胶的性能提出更高的要求 and 某些特殊要求, 例如耐深冷、耐户外气候性、耐高寒、耐放射性、耐SF₆分解产物、耐盐污等。在数量上也提出新的要求, 例如将来采用管中超高压输电(70~150万伏), 据称, 每一公里这种电缆要1.5吨的环氧浇注绝缘。还由于输电设备大容量化, 浇注件也愈来愈大, 最大的达几百公斤。这给浇注胶研究带来新课题。下面着重围绕环氧浇注胶, 介绍一下国外在解决上述问题的一些研究途径和措施。

(一) 在大型浇注方面

大型浇注的技术关键是耐开裂问题。影响耐开裂的主要因素是树脂、固化剂、填料和固化工艺等, 在这种场合, 一般通过如下方法来消除浇注件的内部应力:(1) 选用可挠性好的, 反应活性较小或环氧基含量低的环氧树脂。(2) 选用固化时放热较小的固化剂, 例如酞类。(3) 选用线胀系数小于环氧和固化剂组成物的填料, 例如氟化镁。(4) 添加增韧剂或有增韧作用的酸酐, 前者例如聚丙二醇、邻苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸三辛

酯, 后者例如聚壬二酸酐、聚癸二酸酐, 但添加这类增韧剂时对其他性能有不良影响, 要控制加入量。(5) 固化时尽可能采用低的固化温度。(6) 延长固化时间或采用分段固化。

目前国外大型浇注件用的环氧浇注胶以双酚A环氧或改性双酚A环氧树脂/酸酐系统居多, 特别是苯酐系统, 因这种胶在固化时放热慢且小, 价格又便宜, 但苯酐是固体, 要在高温下熔融浇注, 在高温下苯酐会升华, 混胶要迅速, 故近来日见增多采用其他酸酐固化剂。这种浇注胶用的填料应慎重选择, 因为填料对胶的线胀系数、固化收缩率、放热温度、热导率、机电性能、混胶时间、粘度等都有明显的影响, 而且填料的种类、颗粒大小、填料含量和填料与树脂界面的粘结性不同, 对上述诸性能的影响也不同。

(二) 在耐户外气候性方面

双酚A环氧树脂中含有苯环, 在户外或准户外(如隧道)下使用时容易受紫外线照射老化, 特别是在工业污秽或海边盐污环境中, 双酚A环氧树脂浇注件在高压下容易发生闪络放电, 造成绝缘失效。故浇注胶的组份应选择不含苯环的环氧树脂和固化剂, 适于户外用的环氧树脂有脂环族环氧、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、氢化双酚A二缩水甘油醚和含海因环环氧树脂等。固化剂有六氢苯酐、甲基六氢苯酐、甲基纳狄克酸酐等。对于某些绝缘件例如绝缘子或横担, 为了提高其机械强度和降低成本, 还成功地采用了所谓复合结构, 即内部用丝绕管, 外面浇一层耐户外性好的环氧浇注胶, 芯杆起机械作用, 外浇注层起功能作用。据报导, 用单一材料来满足户外绝缘的全部性能要求似不大可能, 今后将更倾向于采用上述复合结构, 目前, 这种方法除用于制造户外绝缘子和横担外, 还用来制造耐SF₆绝缘筒及真空开关外壳。

(三) 在耐SF₆分解产物方面

SF₆电气设备, 特别是SF₆断路器, 在断路时的大电流电弧的作用下, SF₆会分解出低氟化物, 在水份存在下, 这些低氟化物和水分反应生成氢氟酸, 后者对含硅填料的绝缘件有强烈的腐蚀作用。故填料不能用玻璃纤维或二氧化硅这类含硅的补强材料, 常采用三水合氧化铝(Al₂O₃·3H₂O)或有机纤维, 但三水合氧化铝在大电弧的高温下会释出水份, 对此, 已有报道采用氟化镁, 氟化锆, 氟化铝, 氟化钡, 氧化铍等填料。另一

途径是采用前述的复合结构,例如在玻璃纤维增强的芯材上敷一层聚酯纤维增强的环氧涂层。

由于浇注绝缘是干式的,可制成任意形状,制件性能高,体积小,重量轻,在电气工业中,例如电流互感器,电压互感器,配电变压器,绝缘子,套管和电缆头等已相当普遍采用浇注绝缘。在加速器,超导发电机,超导电缆和海底用电动机等特殊场合,也较多采用环氧浇注绝缘或浇注绝缘件。目前,电工用浇注胶的应用趋势是进一步向更高电压等级和户外浇注绝缘以及大型浇注绝缘发展,来满足各种特殊要求。在电子工业中,浇注胶作为电子元件或器件的灌封或包封绝缘,其应用范围更为广泛。

三、粉末涂料

粉末涂料是1953年于西欧开始应用的工业涂料,作为电绝缘涂料,大约始于60年代初。粉末涂料有热塑性和热固性两大类。热塑性的粉末涂料,熔点低,流动性好,涂层可较厚,而且光滑,但耐热性差,多用于电气装置或元件的保护涂层及耐温要求不高的场合下的绝缘。热固性的粉末涂料,有聚酯、丙烯酸、环氧、三聚氰酸、聚酰亚胺、环氧有机硅等,这类粉末涂料的耐热性较高,其他性能也较好,多用作电气设备的绝缘,其中以环氧粉末涂料用得最多。环氧粉末涂料是由环氧树脂、固化剂、填料和其他助剂组成。环氧树脂以双酚A环氧为主,近来倾向于选择分子量分布范围狭,熔融粘度的温度系数大,反应活性在成膜之前较低,具有良好流动性的环氧树脂。对于静电喷涂或静电流化床用的粉末涂料,除考虑流动性外,还要考虑粉末颗粒接受电荷,保持电荷和电荷分布的情况,实际上,影响颗粒接受和保持电荷的主要因素是树脂的介电常数,树脂的介电常数越低,颗粒带电愈容易,但丧失电荷也愈容易,对于定子或电枢熔敷绝缘来说,应尽可能用高介电常数的粉末树脂,它使涂层更均匀,槽复盖率最好。但介电常数高的粉末树脂,带电困难,熔敷时间要稍为长点。

双酚A环氧树脂的耐候性不好,不适于户外用,近来出现了如下几种可期用于户外高压场合的环氧粉末涂料:(1)含海因环环氧树脂/双氰胺系统;(2)三聚异氰酸三缩水甘油酯/酸

酐系统;(3)脂环族环氧/六氢苯酐系统(B阶状态)。

环氧粉末涂料常用的固化剂有芳胺、三氟化硼单乙胺、酸酐、双氰胺等。常用的芳胺是间苯二胺,二氨基二苯甲烷,二氨基二苯砒。酸酐作固化剂,涂料的交联密度较高,有较好的耐热性和其他特性,但吸潮大,贮存稳定性较差。三氟化硼单乙胺作固化剂,涂料的固化温度较低,性能也较好,但吸潮厉害,贮存有问题。双氰胺是较广泛采用的固化剂,它是潜伏性固化剂,贮存性好,但熔点高,固化慢,要和固化促进剂并用。经验表明,选择适当的固化剂,不但对粉末涂料的贮存期,而且对粉末涂料的耐热性能都有重大的影响,例如,4,4'-二氨基二苯砒,二苯甲酮四酸二酐和对羟基安息香酸甲醛缩聚物等固化剂和双酚A环氧树脂配合制成的粉末涂料有较高的耐热性,偏苯三酸乙二醇酯作双酚A环氧粉末涂料的固化剂,涂层有较好的韧弹性,1,2,3,4-四丁酸二酐与己二胺的反应产物和双酚A环氧制成的粉末涂料有较好的贮存稳定性。

由于粉末涂料是无溶剂的,又是干态的,使用时不用调漆,一次可获得所需要的涂层厚度,边角复盖率好,剩料可以回收,现已用作形状复杂的和边角多的电气元件、电子元件的绝缘和表面装饰或保护涂层。例如铝、铜排用高填料环氧粉末熔敷绝缘,电枢或定子用环氧或聚酯粉末熔敷绝缘代替聚酯薄膜青壳纸槽绝缘,使绝缘厚度减薄,槽满率提高10%,近来还采用低熔融粘度的环氧粉末熔敷绝缘小电机的定子线圈。配电变压器用的扁的或圆的铝、铜线近来也开始应用熔敷绝缘来代替纸包绝缘,使绝缘厚度减薄1/3至2/3,电容器外壳采用粉末涂料熔敷绝缘,每小时可涂敷900—1000个,效率大大提高。除此,粉末涂料还用于刷握、主极线圈、功率表线圈、军用或海洋用电池外壳的绝缘或保护涂层。在电子工业中广泛用于印刷电路板、电容器、电阻器及各种其他电子元件的绝缘和保护涂层。

粉末涂料的发展方向是研制:(1)耐热粉末涂料;(2)耐燃粉末涂料;(3)耐户外气候性粉末涂料;(4)超薄层粉末涂料。超薄层粉末涂料是最近发展的一种新型粉末涂料。用这种粉末涂料,可涂得0.2—2密耳厚的无针孔连续涂层,即所谓超薄涂层。而早期的粉末涂料用流化床熔敷,要得到无针孔涂层至少得10密耳,

用静电喷涂或静电硫化床熔敷也只能得到2—3密耳薄的涂层,由于涂层减薄,而性能和厚涂层的一样,具有重大的经济价值。

四、应用工艺

如前所述,无溶剂可聚合树脂组成物是高性能的绝缘材料,但要得到满意的绝缘性能,还有赖于采用先进的绝缘技术,特别是无溶剂漆的粘度大,容易卷入空气,不容易浸入绝缘层内部,而且贮存期较短,不能象有溶剂漆那样长年使用,对此,已采用了一系列相应于无溶剂漆的浸渍方法,浇注法和粉末涂料也发展了自己相应的新工艺。

(一) 浸渍工艺

1. 常压浸渍

常压浸渍又称为沉浸,是把线圈放入浸漆罐中,在常压下浸渍,一般用于浸渍低压小电机或电器线圈。由于在常压下浸渍,漆的粘度应尽可能低,以便把线圈内部浸透,优点是设备简单。

2. 真空压力浸渍

真空压力浸渍是先在真空而后在加压状态下浸渍处理电机线圈和其他电气元件的一种方法。整个工艺过程包括:预处理→真空干燥→真空浸渍→加压浸渍→滴漆→烘焙→清理。这种浸渍方法适于浸渍大型高压发电机和中型高压电机,低压电机近来也有采用。大型高压发电机是以线棒的形式浸渍,中型高压电机常是把线圈下入槽中,连同铁芯整体浸渍。真空压力浸渍的最大优点,是能把线圈绝缘内部的空隙完全用树脂填满,绝缘无气隙,端部密封性好,但设备投资大,影响因素多。对漆的工艺性的一般要求是:粘度尽可能低,在浸渍温度时约40—60厘泊,也有规定在1—3泊以下,贮存期尽可能长,至少要有几周,固化时间要比较短,例如130℃30分钟以内,还要有一定的触变性,防止流胶。浸渍工艺条件一般是,真空干燥:真空度1mmHg至少15分钟;真空浸渍:真空度1mmHg至少15分钟,有些线圈还要采用‘真空冲击’,以便把线圈绝缘内的气泡赶出;加压浸渍:压力100磅/吋²至少15分钟,压力介质可用干氮或CO₂气体,也可用空气,但采用空气作压力介质时,漆对空气应是惰性的,同时漆罐要良好接地,以防止感应放电。瑞士勃朗包威尔公司正在研究这种无溶剂漆。固

化条件视漆不同而异,清理一般在热态下进行。在实际浸渍过程中遇到的最大困难,是漆的使用期问题,对于整浸来说,还有防止流胶的问题。从国外资料来看,延长无溶剂环氧浸渍漆的使用期有如下几种方法:

(1) 把固化剂包含在线圈绝缘层中,浸渍漆只有树脂和促进剂。但这类固化剂的沸点要高,而且固化要快,合适的固化剂的种类有限。

(2) 把固化促进剂包含在线圈绝缘层中,浸渍漆只有树脂和固化剂,这种方法的缺点是漆中有固化剂,贮存期仍有限制。

(3) 低温贮存。例如环氧/酸酐/三氟化硼单乙胺无溶剂漆在25℃时的贮存期约1个月,在-5℃贮存,可长达11个月,在实际浸渍工艺中,漆一般在7—8℃之间贮存。

(4) 采用较低的浸渍温度,但温度低时粘度较高,两者应加以平衡。

(5) 尽量减少罐中的漆量,浸渍罐尽量和浸渍件适形,但后者往往不易做到,故为了在大的浸渍罐中浸渍小的线圈或小批量线圈,有报道采用在罐中填入聚四氟乙烯球或放入聚丙烯袋(内装蓖麻油)来减少漆罐的容积,用较少的漆在大漆罐中浸渍小批量的线圈。

(6) 逐次添加新漆,对于环氧酸酐系统,大约每天更换5%,也有的无溶剂环氧漆只要每月更换10%就能作到半永久性地连续浸渍,不用清理漆罐。

(7) 研制长贮存期、低粘度的无溶剂环氧漆。在防止流胶方面有如下几种方法:

(1) 在漆中加入触变剂,例如气相二氧化硅,脂肪酸的聚酰胺。

(2) 线圈浸渍后涂一层光固化漆,先用紫外线固化,再加热使浸渍漆固化。

(3) 线圈浸渍前先浸季铵盐作促进剂。

(4) 定子水平吊入烘炉。

(5) 二次浸渍,使端部密封。

(6) 把电枢放入漆中,迅速通以大电流,使在线圈上形成胶化漆层,约5~100密耳,然后从漆槽中取出,放入烘箱中固化。

3. 连续浸渍

国外有些电气公司采用了连续浸渍工艺,例如日本东芝电气公司曾介绍利用连续浸渍法来处理小型电源变压器,整个工艺过程2小时20分钟,予热:20分钟、冷却10分钟、浸渍10分钟、

滴漆12分钟、烘焙150℃60分钟、损耗时间26分钟。对铁芯长度96的电源变压器，每小时可处理313个。聚酯漆的补充率每天约8%。

4. 滴落浸渍

滴落浸渍是预热的定转子在转动下，从端部滴落规定量的无溶剂漆，然后加热固化的一种快速浸渍方法。它是利用无溶剂漆固化快的特点，变无溶剂漆贮存期短之缺点为快速浸渍之优点。滴浸机现有三种形式：转盘式、传送带式 and 单台滴浸。其加热方式可分内加热，外加热和内外混合加热。内加热多用于转子，因电流容易通过电刷加到转子上，但加热速度受铜线线径的限制，外加热式常用于定子，因定子采用内加热方式较复杂，电流要通过滑环才能加到定子线圈上，设备复杂。外加热式可用红外加热、电加热或烟道炉加热，最好是用红外加热。混合加热是预热采用电加热，固化采用红外加热，最理想的是预热和固化全都是红外加热。滴漆方式有倾斜滴漆和水平滴漆两种方式，滴漆时可以一次滴完，也可分二次、三次，多次滴漆有利于提高滴漆速度，头一次滴漆使线圈内部浸透，第二、三次使线圈端部密封。滴漆量是通过计量泵或其他计量装置来控制。现在滴落漆倾向于采用不饱和聚酯无溶剂漆，原来欧洲较多采用无溶剂环氧漆，但环氧漆贮存期短，混合时要有两套泵系统，设备复杂，而且经常因漆胶化而发生故障，停机时管路要清洗，很麻烦，价格也比聚酯贵，所以，现在欧洲已转向采用无溶剂不饱和聚酯。

(二) 浇注工艺

1. 真空浇注法

真空浇注法是一种普遍采用的浇注方法。它是把浇注模放在真空室中进行浇注的一种浇注方法。

一般的真空浇注机都是手动的，非连续式的，混好一批胶，浇注完后再混一批料。近来发展了半自动和全自动真空浇注机，但大制件采用全自动真空浇注机难度较大。

2. 加压浇注法

加压浇注法是瑞士西巴公司于1967年发展的一种新型浇注方法。其原理是把浇注模预热到比浇注胶的温度高50~60℃，约160~200℃，然后通过压缩空气把浇注胶从浇口压入模腔中，由于浇注胶和高温模壁发生热交换，使模腔中的浇注胶加热至高温，而浇口附近及流道中的胶由于低

温的胶流过，仍处在比模温低的温度。此时，模腔四周的模壁温度最高，浇注胶首先从模壁开始胶化，并向模壁发生固化收缩，其收缩部份即由模腔中心仍处于液体状态的浇注胶来补充，而中心部分固化时发生的收缩部分由压力罐中的压缩空气把新的浇注胶从浇口挤入模腔，通过这种加压强制补偿固化收缩的方法，可在很高的温度下，使高反应活性的浇注胶在短小时内固化成无缺陷的浇注件。根据这种原理，西欧和美日都已相继发展了加压浇注机和自动加压浇注机。西欧已有几个厂制造这种专用设备，加压浇注工艺的普及率较高，有的电气公司已达70%。

目前，这种方法已用来浇注各种绝缘子、套管、开关元件、扼流线圈、变压器等。

3. 离心浇注法

离心浇注法的原理和加压浇注法相同，但加压方式不是通过压缩空气，而是借模具旋转时产生的离心力把模腔中心部份的树脂挤向模壁和从浇口把浇注胶挤入中心收缩部份来实现的，这种方法在电工中特别适于浇注柱状绝缘件，例如浇注复合结构的绝缘子，外部用耐户外气候性的浇注胶浇成外壳，内部浇以高机械强度的双酚A环氧浇注胶。

4. 离心加压浇注法

离心加压浇注法是离心浇注法和加压浇注法两者的结合，首先借模具旋转产生的离心力，使浇注胶从浇口注入模腔中，充满模腔后在加压状态下进行胶化。这一方法适于包封电机转子、小型电源变压器和大批量生产的绝缘件。

在电子工业中还广泛采用包封和灌封工艺。这两种工艺都在常压下进行，前者是指在没有模具或外壳作“模具”的情况下，用浇注胶包封电气或电子元件的浇注方法，后者是指利用器件或元件外壳作为“模具”，把浇注胶灌入壳体内，固化时连壳成为一整体的浇注方法。

(三) 粉末涂料熔敷工艺

粉末涂料熔敷工艺有多种，在电工中常用的是流化床，喷涂，静电喷涂，静电流化床等，其工艺原理，由于篇幅限制，这里不作介绍。流化床法主要用于要求涂层厚度6~60密耳的场合，如多次流化床熔敷可达150密耳。静电涂敷用于要求薄涂层的场合。最近西屋电气公司发展了一种粉云室熔敷系统 (cloud Coating system)，其基本原理和静电流化床相似，这种系统已用来熔敷

扁铝、铜线和圆铝、铜线。该公司还研究了一项定子线圈粉末熔敷绝缘新工艺，即把定子垂直固定在一震动台上，由环氧树脂和双氰胺用熔融法制成的粉末涂料从端部灌入，垂直震动定子，至树脂填满定子槽和线圈中的空隙后，停止震动，把定子调头，重复上述步骤，最后加热使树脂熔融固化。据称，该方法可用来熔敷绝缘6吋至6呎直径的定子线圈，也可用于转子绝缘处理。

无溶剂电绝缘可聚合树脂组成物已有三十多年的发展历史，在现代绝缘材料中占有重要的位置，仍不失为是一种新材料，今后，随着电气电子工业以及化学工业的发展，除继续发展新品种、提高耐热性、改进工艺性外，将更加注重产品的环境性、发展自动化、省力化、无公害化的新工艺。不仅绝缘漆将进一步无溶剂化，而且整个绝缘材料也存在着向无溶剂化发展的可能性。

无 溶 剂 聚 酯

美 国

3257477

0001

可挠性聚酯—醚灌封胶

Monsanto Co.

该专利是关于适于作电工包封用的聚酯—醚的制造方法。例如：把17.5克顺酐，41.3克新蒸馏的环氧丙烷和0.5克氯化锌加入四口烧瓶中，通入氮气，8分钟后氯化锌溶解，温和放热反应1小时后，在5小时内缓慢加热使反应温度升至49℃，把产物冷却过夜，次日把反应容器放在油浴（75℃）中加热3小时，去掉油浴，加入0.2毫升乙腈使氯化锌络合，加入含0.01克氢醌的苯250毫升以溶解反应产物，该混合物用水萃取两次，有机层添加无水硫酸镁助滤剂并过滤，滤液在水浴上减压馏去溶剂，取49.8克该聚酯产物和31.6克苯乙烯混合，加入过氧化苯甲酰，加热固化后得到可挠性聚酯树脂。

3312644

0002

聚酯树脂的制备方法

日立制作所（株）

该发明提出了关于线圈浸渍用的无溶剂聚酯漆的制备方法。该漆的物理性能和电性能优良，粘合力高，干性好，价格低。例如将254克红花油，26克丙三醇和0.08克醋酸钙混合，在240℃下加热进行酯交换30分钟后，把产物冷却至100℃以下，加入408克顺酐，221克苯酐，356克乙二醇，228克双环戊二烯和对羟基苯酚，通入CO₂气，搅拌，在160℃下反应1小时，180℃下反应3小时，然

后在200℃继续反应。在反应过程中，测定反应生成物的粘度，以控制反应终点。测定样品是由60份反应生成物溶于40份二甲苯制成。反应结束并冷却后，取其产物60份溶于含40ppm的对特丁基邻苯二酚的苯乙烯中，加入环烷酸钴（含钴6%），甲基酮过氧化物的邻苯二甲酸二甲酯溶液及少量的甲基苯基硅氧烷树脂，例如SR-82，后者改进了漆的干燥性。

3373225

0003

滞燃的不饱和聚酯树脂

Allied Chemical Corp.

该发明提出了关于含三氯化锑的、透明的、滞燃的不饱和聚酯的制备方法。例如，将26份丙二醇，15份顺酐，12份己二酸和47份1,4,5,6,7,7-六氯双环（2,2,1）庚烯-5-2,3-二酸制成聚酯，然后将70份该聚酯溶于30份苯乙烯中，加入2.0份三溴化锑和1.0份过氧化苯甲酰，该组成物在80℃18小时，100℃1小时，140℃2小时加热固化。该组成物可作电工灌封胶和包封胶。

3412067

0004

聚酯包封胶

E. I. du, pont.

该胶有优异热电性能，适于作电阻器、绝缘子、电机绕组和其他电气元件的包封胶。例如：取邻苯二甲酸2-乙基-4-(4'-丁二醇-1,3)二氧戊环二酯放入反应烧瓶中，搅拌加热至100℃，在10mmHg下减压蒸馏1小时除去挥发物，然后

把二酯迅速冷至40℃，通入氮气，加入40磅双酚A和0.075磅十二烷基苯磺酸溶于6磅邻苯二甲酸2-乙基-4-(4'-丁二醇-1,3)-二氧戊环二酯的溶液，加热将反应温度升至110℃并在该温度下保温15分钟，加入0.037磅苯基二甲胺溶于5磅邻苯二甲酸2-乙基-4-(4'-丁二醇-1,3)-二氧戊环二酯的溶液，得到琥珀色的液体树脂。取该聚酯360克和0.8克十二烷基苯磺酸溶于40克邻苯二甲酸2-乙基-4-(4'-丁二醇-1,3)-二氧戊环二酯的液，溶即得该专利提供的组成物。

3449412 0005
六氯桥内次甲基四氢邻苯二甲酸的连续制造方法
Badische Anilin & Soda Fabrik AG.

该专利关于六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸的连续制造方法。该酸是制造自熄性聚酯的最有价值的原料。

3455869 0006
不饱和聚酯组成物
Ciba Limited

该发明提出了关于浇注绝缘子或绝缘件用的不饱和聚酯组成物的制备方法。该组成物由：不饱和聚酯，一种或一种以上的固化促进剂和填料组成。其特点是填料中含有部份的三氮杂苯衍生物或双胍胺之类含氮化合物。该含氮化合物的分子量1000以下，熔点120℃以上，在120℃时不溶于树脂中，其浇注胶的配方如下：

聚酯Ⅱ	100重份
甲乙基酮过氧化物	3重份
环烷酸钴	0.2重份
三聚氰酸	50重份

其固化物性能：

马丁耐热	69℃
耐弧性VDE0303	L ₄
介质损失角正切	
22℃	0.4
60℃	1.2

例中聚酯Ⅱ为一种溶于苯乙烯的高度透明、低粘度的不饱和聚酯树脂，商品名：Leguval W-50(酸价15，苯乙烯含量40%，20℃时粘度3000厘泊，比重1.10)。

3533999 0007

耐热不饱和聚酯
Kopper Co.

下面为该不饱和聚酯的制备例之一：把2克分子2,2-二甲基丙二醇-1,3(新戊二醇)，2.2克分子乙二醇，1克分子四氢苯酐，8克分子顺酐和200ppm氢醌加入烧瓶中，加热升温至190℃，在190~200℃下反应16小时，至酸价降为22。取该聚酯45%和苯乙烯55%配制的组成物，在75℃2小时，135℃2小时加热固化，其性能为：热变形温度273℃，室温24小时吸水率0.23，热失重1.7%。

3535404 0008
不饱和聚酯

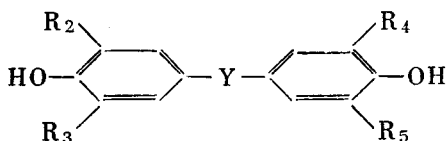
Gulf Research & Development Company

该发明提出了一种作层压制品粘合剂和浇注胶用的不饱和聚酯的制备方法。例如：取49.3克顺酐，114.1克丙二醇，4.0克3,4,3',4'-二苯甲酮四酸二酐和144.5克苯酐加入反应釜中，加热使之熔成液体后，开始搅拌，在一个小时内，升温至150℃，在该温度下保温1小时，然后在3—4小时内，把温度提高到215—220℃，保温至酸价降为80左右时，迅速把反应温度降至170—175℃，加入9.3克乙二醇，在180℃加热45分钟后升温至215—220℃，然后降温，至酸价50左右时(此时温度约降至190℃)，加入反应混合物总重4%的二甲苯，共沸蒸馏至酸价降为40，加入0.03%氢醌阻止预聚反应，馏去70%二甲苯，通入大量氮气，馏出残留的二甲苯，再迅速将反应产物冷却至室温，所得聚酯的酸价为27.8。取该聚酯75克，苯乙烯40.0克和过氧化苯甲酰1.1克混合，制成可固化的不饱和聚酯组成物，固化条件为77℃1小时，122℃2小时。

3560445 0009
电性能优异的耐热聚酯
Kopper Co. Inc.

该聚酯溶于从苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯和氯苯乙烯中选取的单体制成的组成物，有优异的高温特性和电性能。该聚酯由二元醇和不饱和二元酸酐缩聚制成。二元醇由5—40%(克分子)环己(撑)二甲醇-1,4和10—45克分子%通式为R-(OH)₂的二元醇组成(式中R为2—6个碳原子的烷撑，氯化联苯撑)或通式

如下的氢化双酚



式中 R_2, R_3, R_4, R_5 各为H或低分子量烷基, Y为低分子量烷撑。二元醇的总克分子数至少应为二元醇和二元酸酐总克分子数的50%。不饱和二元酸酐由5—44克分子%从四氢苯酐和桥-顺式-双环(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二酸酐中选择的酸酐和6—45克分子%顺酐组成。酸酐占二元醇和酸酐总克分子数的50%。其中环己(撑)二甲醇-1,4和酸酐生成的聚酯至少应占聚酯的20%。

3660528

0010

不饱和聚酯

Alla Elisbarovna Kostenko

该聚酯粘度低, 本身含有乙烯基(端基), 不用添加交联单体或溶剂, 可代替一般聚酯作层压制品粘合剂和电绝缘材料。下面为制备例之一: 62克(1克分子)乙二醇和49克(0.5克分子)顺酐加入四口瓶中, 在 160°C — 180°C 下加热反应3小时, 馏去生成水。然后加入99克(0.5克分子)己二酸二乙酯和0.1克氢醌, 在 160°C — 180°C 缩聚45—60分钟, 馏去酯交换反应生成的乙醚。产物为透明的浅黄色液体, 粘度为1600—2000厘泊。

3674727

0011

不饱和聚酯

Frank Fekete等

该不饱和聚酯由下列组份反应生成: 1. 不饱和二元酸; 2. 四氢苯酐或内次甲基四氢苯酐; 3. 脂族饱和二元酸或不饱和脂族单元酸的二聚物或三聚物; 4. 环己撑二甲醇或新戊二醇与另一个二元醇的混合物。其供浇注用的配方及制法如下: 顺酐2.0克分子, 己二酸1.0克分子, 四氢苯酐1.0克分子, 环己撑二甲醇-1,4 2.0克分子和新戊二醇2.0克分子缩聚至酸价降为25, 得到的聚酯分子量为2000, 富马酸酐含量占75%, 取该聚酯60重份和乙烯基甲苯40重份混合, 得到粘度650厘泊的聚酯组成物, 加入0.75%(重)过氧化苯甲酰, 将该组成物注入模中, 在 75°C 2小时, 150°C 2小时加热固化后, 其性能为: $\rho_v 7.7 \times 10^{15}$

欧姆·厘米, $\rho_s 1.9 \times 10^{15}$ 欧姆, $\epsilon(60\text{赫}) 3.46$, $\tan\delta(60\text{赫}) 0.004$, 介电强度(短时) 455伏/密耳, 耐弧性129秒; 耐漏电痕迹性900+分, 抗弯强度13200磅/时², 弯曲模量359000磅/时², 热变形温度 159°F , 巴科尔硬度35。该胶可作丝绕管的粘合剂。

3733311

0012

热固性聚酯

Dow chemical Co.

该聚酯由酸酐和缩水甘油反应制成, 在反应过程中没有缩聚水副产物, 在高温下该反应进行很快, 不用催化剂。用这种简化的制造方法制成的聚酯树脂可考虑在浇注, 灌封和包封等方面应用。例如: 把等克分子的顺酐和缩水甘油放入铝皿中, 把铝皿放在 300°F 烘箱内1小时, 得到硬的固化物。如顺酐全部或部份被苯酐代替, 反应速度将减慢, 固化时间需适当延长。

3760033

0013

聚酯组成物

Berger Jenson & Nicholson Ltd.

不饱和聚酯无溶剂漆所用的聚酯如不饱和度高, 侧链多, 在用苯乙烯这类活性单体稀释至使用粘度时不发生乳浊或分层是很困难的, 该专利采用添加少量的不饱和羧酯, 例如 β -羟乙基丙烯酸甲酯或 β -羟丙基丙烯酸甲酯解决了上述问题。

3770702

0014

气干无溶剂漆

Esso Res. and Eng. Co.

该专利关于一种新型气干无溶剂漆的制备方法。这种漆是由二元或多元醇/ α - β -不饱和酸生成的酯化合物和部分醛基缩醛化的多元醛组成。

3813322

0015

辐照固化的聚酯漆

Bell Telephone Lab.

该发明是关于辐照固化的聚酯漆的制法。它是由顺酐、偏苯三酸酐、丙二醇和蓖麻油缩聚的聚酯添加苯乙烯(或部份被丙烯酸甲酯代替)组成。该漆可作印刷电路板的保护涂料和漆包线漆。下面为制备例之一: 顺酐2.5克分子、偏苯三酸酐

1.0克分子、蓖麻油0.45克分子和丙二醇5.2克分子加入反应容器中，在3—4小时内，从170℃升至220℃，4小时后将反应产物冷却至100℃，取其70份和苯乙烯30份混合，加入0.1%特丁基邻苯二酚和1%1,2-二苯基-2-氧代乙醇甲醚作阻聚剂和光敏剂，该漆可用紫外线固化。

3836606

0016

不饱和聚酯

Kopper Co.

该不饱和聚酯是由顺酐，1-环己烯-1,2-酸酐，环己撑二甲醇和新戊二醇缩合制成，具有较高的耐热性和介电性能，在电工方面可作层压制品的粘合剂，下面为制备例之一：把1克分子△-1-四氢苯酐，1克分子环己撑二甲醇和0.17克单特丁基对苯二酚加入反应容器中，在1.5小时内加热至250℃，在该温度下反应6小时，当酸价降至5时，把反应温度降至150℃，加入1克分子新戊二醇和1克分子顺酐，在150—200℃反应1.5小时，再在200℃反应3.5小时，所得产物酸价约25，富马酸酯含量67%，数均分子量约1900，取60份该聚酯和40份乙烯基甲苯混合，室温时的粘度1400厘泊。

3875094

0017

辐照固化的聚酯漆

General Electric Co.

该发明是关于紫外线固化的聚酯漆的制法。该漆可作为电力变压器定向电工钢的绝缘漆。下面为制备例之一：0.50克分子四氢苯酐、0.70克分子丙二醇、0.40克分子新戊二醇和15毫升甲苯放入反应烧瓶中，通入氮气，进行搅拌，在4小时内升温至200℃，反应至酸价10，将反应产物冷却至室温，再加入0.50克分子富马酸，搅拌加热升温至200℃，当酸价降到10时，通入大量氮气，将反应物系中的挥发份赶掉，当反应温度降为130℃时，加入0.03%氢醌，110℃时加入熔点133—135°F石蜡苯乙烯溶液，冷至室温、再加入3%1,2-二苯基-2-氧代乙醇异丁基醚和正丁基醚的混合物作光敏剂，即得到辐射固化的聚酯漆，其起始粘度为1500厘泊。

英 国

1031791

0018

不饱和聚酯

Beck & Co. GmbH.

该不饱和聚酯是由至少一种三元的无机或有机酸和一种或一种以上的单缩水甘油醚酯化生成实际上不含游离酸的接枝中间产物。然后将上述中间产物和一种或一种以上含一个或一个以上羟基的饱和和不饱和酸加热反应，生成多侧基的含醚基的类聚酯产物（环氧酯）。下面为制备例之一：取170克100%磷酸放入反应容器中，在水浴上加热，于剧烈搅拌下，缓慢滴加1110克苯基缩水甘油醚，反应温度自发升至100℃左右。当上述组份加完后，缓慢升温至150℃，在该温度保持至酸价降为10—15。冷却反应产物，测定羟值，约250—300。取200克顺酐，285克上述中间体和0.5克2,6-特丁基-4-甲基苯酚放入烧瓶中，通入CO₂气，加热至75℃，放热反应开始即停止外部加热，放热反应结束，再缓慢加热升温至150℃并反应1小时，加入410克四氢苯酐，30克苯甲酸，108克顺丁烯二酸单苯甲醇酯，186克乙二醇，270克一缩乙二醇和0.5克特丁基甲基苯酚，在6—8小时内将反应温度逐渐升温至210℃，其间生成的水不断被馏出，至酸价降为35—40，在210℃减压蒸馏1—2小时，冷至80℃后，停止抽空，通入CO₂气。在70—75℃将该聚酯溶于570克苯乙烯（含有1克特丁基甲基苯酚），制成浅绿黄色的液体。加入2%的50%环己酮过氧化物溶液和0.1%的萘酸钴溶液，在50—120℃固化，得到坚韧的固化产物。

1048996

0019

不饱和聚酯组合物

Beck & Co. GmbH.

该组合物适于作电绝缘材料。下面为制备例之一：把7公斤顺酐，1.27公斤辛醇和0.12公斤甘油放入不锈钢釜中，缓慢加热至120—130℃后，把反应温度降至50℃左右，加入1.8公斤一缩乙二醇，2.8公斤苯酐和16.8公斤二聚硬脂酸（至少含20%三聚硬脂酸），加热升温至140℃，回流2小时，把温度降至100℃以下，加入7.25公斤乙二醇和4.5公斤氢醌（溶于部份乙二醇中），加热升

温至150℃,继续通入CO₂气,最后以每小时10℃升至200℃,在该温度保持1小时,反应过程中生成的水不断被馏出,从200℃开始,最高达205—210℃,分几次加入二甲苯回流,使进一步生成的水馏出,酸价降为10±2时,停止通入CO₂气,在25毫米汞柱馏去全部甲苯、未反应的反应物和残留水。停止减压蒸馏,通入CO₂气,将反应产物冷至75℃,加入苯乙烯把粘度调为180±10秒,并添加阻聚剂得到49.5公斤聚酯组合物,苯乙烯含量33—35%,该聚酯酸价5±1,羟基当量2500。

1190116 0020

不饱和聚酯

Kopper Co. Inc.

该聚酯有良好机、电、热性能,下面为制备例之一:2克分子环己(撑)二甲醇-1.4,2.2克分子2,2-二甲基丙二醇-1.3,1克分子四氢苯酐和3克分子顺酐在250℃反应12小时,使酸价降为25。生成的聚酯溶于足量苯乙烯,制成50%树脂溶液,加入3—4%过氧化苯甲酰,该组合物在75℃2小时,135℃2小时加热固化。

1222891 0021

绝缘漆与浸渍组合物

General Electric Co.

关于无溶剂不饱和聚酯浸渍漆或漆包线漆,它由富马酸(可达70%被间苯二甲酸取代)和新戊二醇的反应产物、双环戊二烯或其烷基取代物和乙烯基甲苯组成。下面为制备例之一:把5.2克分子新戊二醇和1.7克分子间苯二甲酸混合,加入二甲苯,在200—220℃回流反应至酸价降为40—50,最好为45,当反应温度降至120℃以下,加入3.2克分子富马酸,加热升温至130℃,滴加0.9克分子双环戊二烯在200℃左右反应至酸价降为20—25。通入氮气,除去挥发物,然后冷至100℃左右,加入0.01%氢醌,并用乙烯基甲苯把聚酯产物稀释成为69.99%(重)。该组合物25℃时的Gardner-Holdt粘度Z₄,加入1%过氧化苯甲酰特丁酯固化促进剂,100℃胶化时间9.4秒。

1279258 0022

不饱和聚酯

Beck & Co.

该无溶剂聚酯漆由酚的缩水甘油醚环氧化合物和不饱和二元酸(或酐)反应生成的不饱和聚酯添加苯乙烯组成。例如0.9克分子顺酐和含有1当量环氧基的小豆蔻醇缩水甘油醚加入反应容器,通入氮气,在130℃反应6小时,使酸价降为9。该产物用0.9克分子苯乙烯稀释后,添加1%(重)特丁基过氧化物,在80℃8小时,120℃2小时加热固化,固化物有优异的抗潮性和电绝缘性能。

1287520

0023

液体不饱和聚酯的制造方法

Societa Italiana Resine S. P. A.

该聚酯用于制造透明的聚酯玻璃布板,可挠性、抗冲性和抗潮性均较好。下面为制备例之一:顺酐:苯酐:丙二醇以1:1.5:2.6的比例量加入四口瓶中,升温至160℃,通入氮气,再缓慢升温至180℃(升温时要注意控制避免丙二醇馏跑),在该温度下反应2小时后,加热升温至200℃,在该温度下反应至酸价降为80时,减少通氮量,减压回流至酸价降为51,停止抽空,缓慢增加通氮量,把反应温度降为160℃,加入氢醌,冷至100℃后加入66%苯乙烯,所得组合物25℃时的粘度650厘泊。该组合物100克加入0.2毫升6%辛酸钴和1.5毫升50%甲基酮过氧化物,25℃胶化时间7分40秒。

1351655

0024

不饱和聚酯

Kopper Co. Inc.

该不饱和聚酯主要是由:a)不饱和二元酐;b)脂族饱和二元酸或不饱和酸的二聚物或三聚物;c)四氢苯酐或内次甲基四氢苯酐;d)环己(撑)二甲醇或新戊二醇和另一个二元醇的混合醇反应制成,该聚酯固化物有良好的热稳定性和电性能。下面为配方例之一:

顺酐	1.74克分子
壬二酸	0.87克分子
四氢苯酐	0.87克分子
环己(撑)二甲醇-1.4	1.74克分子
2.2.4-三甲基戊二醇	1.91克分子

除环己(撑)二甲醇-1.4外,将上述组份按比例量加入烧瓶中,在175℃加热7小时后,冷至100℃,加入环己(撑)二甲醇-1.4,在200℃加热反应