



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030035

(51)⁷ H01B 3/40; C08K 5/17

(13) B

(21) 1-2017-03271

(22) 12/02/2016

(86) PCT/EP2016/052969 12/02/2016

(87) WO 2016/150614 29/09/2016

(30) 15161029.2 26/03/2015 EP

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/12/2017 357A

(73) HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING (SWITZERLAND) GMBH (CH)

Legal Services Department, Klybeckstrasse 200, 4057 Basel (CH)

(72) BEISELE, Christian (DE); COLLIARD, Sophie (FR); SCHOENENBERGER, Catherine (FR); WILBERS, Hubert (DE).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỆ CÁCH ĐIỆN DÙNG TRONG KỸ THUẬT ĐIỆN VÀ SẢN PHẨM THU ĐƯỢC TỪ QUY TRÌNH NÀY

(57) Quy trình sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG), trong đó

sử dụng chế phẩm nhựa nhiệt rắn đa thành phần, chế phẩm nhựa này bao gồm:

(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn bao gồm

(b1) ít nhất một amin xycloaliphatic, và

(b2) ít nhất một polyeteamin,

tạo ra sản phẩm được bộc thể hiện các tính chất cơ học, điện và điện môi tốt, sản phẩm này có thể được sử dụng làm, ví dụ, vật cách điện, ống lót, thiết bị chuyển mạch và máy biến áp công cụ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện, trong đó sử dụng chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn đa thành phần. Các sản phẩm được bọc cách điện thu được từ quy trình theo sáng chế biểu hiện các tính chất cơ học, điện và điện môi tốt và có thể được sử dụng làm, ví dụ, vật cách điện, ống lót, thiết bị chuyển mạch và máy biến áp công cụ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm nhựa epoxy thường được sử dụng để sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện. Tuy nhiên, hầu hết chế phẩm nhựa epoxy này sử dụng anhydrit làm chất đóng rắn. Do khung pháp lý đang phát triển đối với hóa chất, việc sử dụng anhydrit trong nhựa epoxy được dự đoán là sẽ bị hạn chế trong thời gian tới, bởi vì nhãn R42 của chúng (chất gây kích ứng hô hấp). Do đó, một số anhydrit được nêu trong danh sách SVHC (các chất có nguy cơ rất cao) theo quy định REACH. Do đó, có thể là trong một vài năm tới các chất này có thể không được phép sử dụng nếu không có sự cho phép đặc biệt. Do tất cả các anhydrit đã biết được gắn nhãn R42 và kể cả các anhydrit chưa biết cũng được các chuyên gia về độc tính dự đoán là sẽ được gắn nhãn R42, nên giải pháp mà không có anhydrit là được mong đợi.

Các amin làm chất đóng rắn đối với nhựa epoxy đã được biết rõ, cụ thể là, để sản xuất vật liệu composit. Tuy nhiên, các chất đóng rắn amin thường quá phản ứng để có thể xử lý trong các ứng dụng bọc hoặc bao điện. Do khối lượng của chế phẩm nhựa epoxy được xử lý tăng lên, việc kiểm soát sự tỏa nhiệt trở nên rất cần thiết. Việc giải phóng nhiệt không kiểm soát từ việc đóng rắn chất dẻo nhiệt rắn do khối lượng của nó có thể làm suy giảm các tính chất cơ học của chất dẻo nhiệt rắn, hoặc thậm chí là phân giải nhiệt của chất dẻo nhiệt rắn. Cũng có thể xảy ra sự suy giảm các tính chất cơ học của các phần cấu trúc tiếp xúc với chất dẻo nhiệt rắn. Cụ thể là, trong quá trình gel hóa áp lực tự động (automatic pressure gelation - APG), điều quan trọng là phải tạo ra nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt thấp để kiểm soát đặc tính đóng rắn, tức là bề mặt gel hóa bên trong

khuôn. Đặc tính đóng rắn của chế phẩm nhựa epoxy là không thích hợp và sự tỏa nhiệt là quá cao để ứng dụng trong APG, khi đó các amin được sử dụng như các chất đóng rắn.

Để giải quyết vấn đề đặc tính đóng rắn không phù hợp của nhựa epoxy chứa các chất đóng rắn amin, việc sử dụng các amin thơm được đề xuất. Tuy nhiên, ngày nay các amin thơm được xem là nằm trong danh sách các chất bị cấm, điều này ngăn cản việc sử dụng chúng trong các ứng dụng bọc và đúc. Như được chỉ ra ở trên, các amin khác, chẳng hạn như các amin béo, lại quá phản ứng và không tạo ra đặc tính gel hóa có thể chấp nhận trong APG, đặc tính phù hợp để đúc các bộ phận lớn với sự co ngót thấp và tỏa nhiệt thấp. Hơn nữa, một số tính chất của các sản phẩm đóng rắn không có tính cạnh tranh với các chất dẻo nhiệt rắn đóng rắn anhydrit, chẳng hạn như thời gian ngưng kết dài (long term aging), điện trở phân cách (tracking resistance), điện trở hồ quang, tính chất điện môi sau khi điều hòa độ ẩm. Theo đó, cần có chế phẩm epoxy nhiệt rắn mới, không có anhydrit mà có thể được sử dụng thuận lợi trong các ứng dụng bao hoặc bọc để sản xuất hệ cách điện có các đặc tính được cải thiện, các đặc tính này phù hợp với thiết bị chuyển mạch, máy biến áp và các ứng dụng khác.

Theo đó, mục tiêu của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG), trong đó chế phẩm epoxy nhiệt rắn không có anhydrit có thể được sử dụng, và đặc tính đóng rắn có thể được kiểm soát theo cách mong muốn. Mục tiêu khác của sáng chế là tạo ra sản phẩm được bọc thu được từ quy trình sáng chế mà biểu hiện các tính chất cơ học, điện và điện môi tốt và có thể được sử dụng, ví dụ, làm vật cách điện, ống lót, thiết bị chuyển mạch và máy biến áp trong kỹ thuật điện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo đó, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG), trong đó

sử dụng chế phẩm nhựa nhiệt rắn nhiều thành phần, chế phẩm nhựa này bao gồm

(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn bao gồm

(b1) ít nhất một amin xycloaliphatic, và

(b2) ít nhất một polyeteamin.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thông thường, hệ cách điện được sản xuất bằng các quy trình đúc, bao, bọc, và nhúng tấm chẳng hạn như đúc trọng lực, đúc chân không, gel hóa áp lực tự động (APG), gel hóa áp lực chân không (VPG), phun, và tương tự.

Quy trình thông thường để tạo ra các hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện, chẳng hạn như vật cách điện nhựa epoxy đúc, là quy trình gel hóa áp lực tự động (quy trình APG). Quy trình APG cho phép sản xuất sản phẩm đúc được làm bằng nhựa epoxy trong một khoảng thời gian ngắn bằng cách làm cứng và tạo nhựa epoxy. Thông thường, thiết bị APG để tiến hành quy trình APG bao gồm cặp khuôn (sau đây gọi là khuôn), bể trộn nhựa được nối với khuôn qua ống, và hệ thống đóng mở để đóng mở khuôn.

Trước khi nạp chế phẩm nhựa epoxy có thể đóng rắn vào khuôn nóng, các thành phần của chế phẩm có thể đóng rắn bao gồm nhựa epoxy và chất đóng rắn được chuẩn bị để nạp.

Trong trường hợp hệ thống được nạp sẵn, tức là hệ gồm các thành phần chứa chất độn rồi, cần phải khuấy các thành phần này trong bể cung cấp trong khi gia nhiệt để ngăn sự lắng và thu chế phẩm đồng nhất. Sau khi đồng nhất, các thành phần được gom lại và chuyển vào máy trộn và trộn ở nhiệt độ cao và áp suất giảm để khử khí trong chế phẩm. Hỗn hợp khử khí sau đó được nạp vào khuôn nóng.

Trong trường hợp hệ chưa nạp sẵn, thành phần nhựa epoxy và thành phần chất đóng rắn thông thường được trộn riêng lẻ với chất độn ở nhiệt độ cao và áp suất giảm để tạo hỗn hợp trộn sẵn của nhựa và chất đóng rắn. Tùy ý, trước đó còn có thể bổ sung các chất phụ gia. Trong bước tiếp theo, hai thành phần được gom lại để tạo thành hỗn hợp phản ứng cuối cùng, thông thường là bằng cách trộn ở nhiệt độ cao và áp suất giảm. Sau đó, nạp hỗn hợp đã được khử khí vào khuôn.

Theo quy trình APG thông thường, ống dẫn hoặc ống gài kim loại, được gia nhiệt và làm khô trước, được đặt vào khuôn để trong buồng chân không. Sau khi đóng khuôn

bằng hệ thống đóng và mở, chế phẩm nhựa epoxy được đưa vào khuôn từ đầu vào được đặt ở dưới đáy khuôn bằng cách tạo áp lực lên bề trộn nhựa. Trước khi đưa vào, thông thường chế phẩm nhựa được giữ ở nhiệt độ vừa phải trong khoảng từ 40 đến 60°C để đảm bảo thời gian sống thích hợp (thời gian có thể sử dụng nhựa epoxy), trong khi nhiệt độ của khuôn được giữ ở khoảng 120°C hoặc cao hơn để thu được sản phẩm đúc trong thời gian ngắn hợp lý. Sau khi nạp chế phẩm nhựa epoxy vào khuôn nóng, chế phẩm nhựa đóng rắn trong khi áp suất nén lên nhựa epoxy trong bề trộn nhựa được giữ ở khoảng 0,1 đến 0,5MPa.

Sản phẩm đúc lớn được làm từ hơn 10kg nhựa có thể được sản xuất thuận tiện bằng quy trình APG trong thời gian ngắn, ví dụ, từ 20 đến 60 phút. Thường là, sản phẩm đúc được lấy ra khỏi khuôn được đóng rắn sau trong lò đóng rắn riêng để hoàn thành phản ứng của nhựa epoxy.

Ít nhất một nhựa epoxy (A) này là hợp chất chứa ít nhất một nhóm epoxy kế cận, tốt hơn là chứa nhiều hơn một nhóm epoxy kế cận, ví dụ, hai hoặc ba nhóm epoxy kế cận. Nhựa epoxy có thể là no hoặc không no, béo, xycloaliphatic, thơm hoặc dị vòng và có thể được thế. Nhựa epoxy cũng có thể là hợp chất monome hoặc polyme. Khảo sát về các nhựa epoxy hữu dụng để sử dụng trong sáng chế có thể được tìm thấy, ví dụ, theo Lee, H. và Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York (1982).

Nhựa epoxy, được sử dụng trong các phương án được bộc lộ ở đây đối với thành phần (A) của sáng chế, có thể thay đổi và bao gồm các nhựa epoxy thông thường và sẵn có trên thị trường, có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc trong tổ hợp hai hoặc nhiều chất. Trong việc lựa chọn nhựa epoxy cho chế phẩm được bộc lộ ở đây, không nên chỉ xem xét dựa vào tính chất của sản phẩm cuối, mà còn dựa vào độ nhớt và các tính chất khác mà có thể ảnh hưởng đến việc xử lý chế phẩm nhựa.

Các nhựa epoxy phù hợp cụ thể đã biết với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực có gốc là sản phẩm phản ứng của rượu, phenol đa chức, axit cacboxylic xycloaliphatic, amin thơm, hoặc aminophenol với epichlorohydrin.

Rượu béo được xem xét để phản ứng với epichlorohydrin để tạo thành polyglycidyl ete phù hợp là, ví dụ, etylen glycol và poly(oxyetylen)glycol chẳng hạn như dietylen glycol và trietylen glycol, propylen glycol và poly(oxypropylen)-glycol, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glyxerol, 1,1,1-trimetylolpropan, và pentaerythritol.

Rượu xycloaliphatic được xem xét để phản ứng với epichlorohydrin tạo thành ete polyglycidyl thích hợp là, ví dụ, 1,4-xyclohexandiol (quinitol), 1,1-bis(hydroxymetyl)xyclohex-3-en, bis(4-hydroxyxyclohexyl)metan, và 2,2-bis(4-hydroxyxyclohexyl)-propan.

Các rượu chứa nhân thơm được xem xét để phản ứng với epichlorohydrin để tạo thành polyglycidyl ete phù hợp là, ví dụ, N,N-bis-(2-hydroxyetyl)anilin và 4,4'-bis(2-hydroxyetylamino)diphenylmetan.

Tốt hơn là các polyglycidyl ete có nguồn gốc từ các chất chứa hai hoặc nhiều nhóm hydroxy mỗi phân tử, ví dụ, resorxinol, catechol, hydroquinon, bis(4-hydroxyphenyl)metan (bisphenol F), 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan, 4,4'-dihydroxydiphenyl, bis(4-hydroxyphenyl)sulphon (bisphenol S), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl etan (bisphenol AP), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etylen (bisphenol AD), nhựa novolac phenol-formaldehyt hoặc cresol-formaldehyt, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol A), và 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propan.

Một số phương án không giới hạn khác bao gồm, ví dụ, triglycidyl ete của para-aminophenol. Cũng có thể sử dụng hỗn hợp hai hoặc nhiều nhựa epoxy.

Ít nhất một thành phần nhựa epoxy (A) này sẵn có trên thị trường hoặc có thể được điều chế theo các quy trình thông thường đã biết. Các sản phẩm sẵn có trên thị trường là, ví dụ, D.E.R. 330, D.E.R. 331, D.E.R.332, D.E.R. 334, D.E.R. 354, D.E.R. 580, D.E.N. 431, D.E.N. 438, D.E.R. 736, hoặc D.E.R. 732 từ hãng The Dow Chemical Company, hoặc ARALDITE® MY 740 or ARALDITE® CY 228 từ hãng Huntsman Corporation.

Lượng nhựa epoxy (A) trong chế phẩm cuối cùng là, ví dụ, từ 30 phần trăm trọng lượng (wt %) đến 92 wt %, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (A) và (B) trong chế phẩm. Theo một phương án, lượng nhựa epoxy (A) là, ví dụ, từ 45wt % đến 87wt %, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (A) và (B). Theo phương án khác, lượng nhựa epoxy (A) là, ví dụ, từ 50wt % đến 82wt %, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (A) và (B).

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, ít nhất một nhựa epoxy (A) này là diglycidylete của bisphenol A.

Ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b1) này là amin xycloaliphatic. Thuật ngữ amin xycloaliphatic biểu thị cho các amin xycloaliphatic và các dẫn xuất amin thom-xycloaliphatic hỗn hợp, ví dụ, aminobenzyl-xyclohexylamin có cầu metylen. Các ví dụ về xyclohexylamin bao gồm 1,2-diaminoxyclohexan, 1,4-diaminoxyclohexan, bis(4-aminoxyclohexyl)metan, bis(3-metyl-4-aminoxyclohexyl)metan, bis(3,5-metyl-4-aminoxyclohexyl)metan, 2,4-bis(4-aminoxyclohexylmetyl)xyclohexylamin, 2,2-bis(4-aminoxyclohexyl)propan, 4,4'-bis(4-xyclohexylmetyl)dixyclohexylamin, 2,2-bis(4-amino-3-metylxylohexyl)propan, 3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-xyclohexylamin (isophoron diamin), 1,4-bis(aminometyl)xyclohexan, 1,3-bis(aminometyl)xyclohexan, bixyclo[2.2.1]heptanbis(metylamin) (norbornan diamin), 3,3,5-trimetyl-N-(propan-2-yl)-5-[(propan-2-ylamino)metyl]xyclohexylamin, Jefflink JL 754 sẵn có từ hãng Huntsman Corporation, 4-aminoxyclohexyl-4-hydroxyxyclohexylmetan, N-aminoethylpiperazin.

Các ví dụ về các amin thơm xycloaliphatic hỗn hợp bao gồm 4-(4'-aminobenzyl)xyclohexylamin, 2,4-bis(4-aminoxyclohexylmetyl)anilin, và trimetylentetraanilin được hydro hóa một phần và các chất tương tự của nó và bisanilin được hydro hóa A và bisanilin được hydro hóa P.

Lượng thành phần chất đóng rắn (b1) trong chế phẩm cuối cùng là, ví dụ, từ 1 phần trăm trọng lượng (wt %) đến 30wt%, dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần (A) và (B) trong chế phẩm. Theo một phương án, lượng thành phần chất đóng rắn (b1) là, ví dụ, từ 2wt% đến 20wt%, dựa trên tổng trọng lượng thành phần (A) và (B). Theo phương án khác, lượng thành phần chất đóng rắn (b1) là, ví dụ, từ 3wt% đến 15wt %, dựa trên tổng trọng lượng của thành phần (A) và (B).

Các amin xycloaliphatic được ưu tiên bao gồm 1,2-diaminoxyclohexan, bis(4-aminoxyclohexyl)metan, 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxyclohexylamin (isophoron diamin), 1,3-bis(aminometyl)xyclohexan, bixyclo[2.2.1]heptanbis(metylamin) (norbornan diamin), Jefflink JL 754, hoặc N-aminoethylpiperazin.

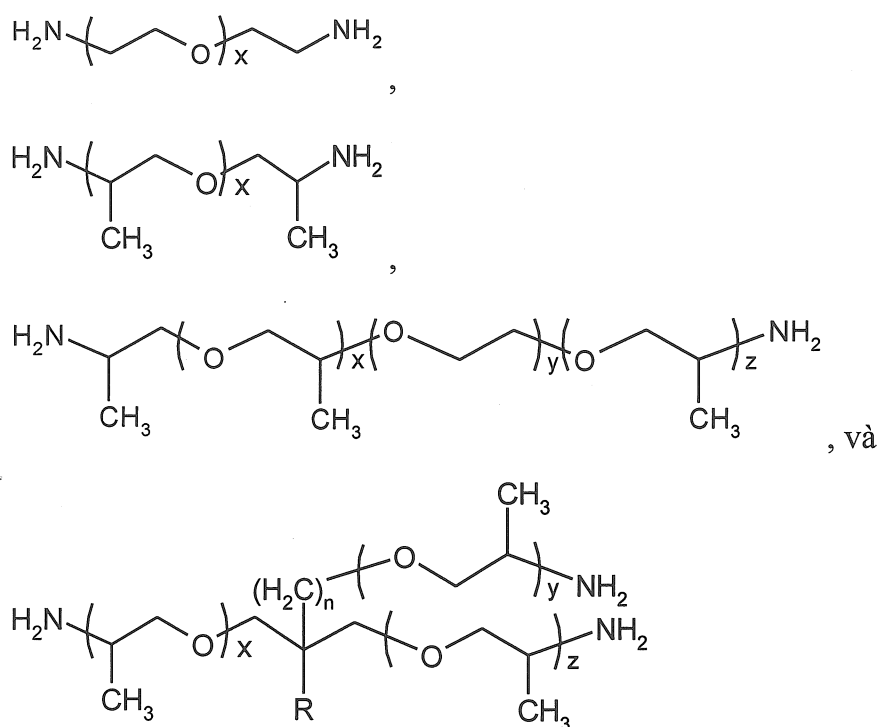
Theo phương án được ưu tiên đặc biệt của sáng chế, ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b1) này là 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxyclohexylamin (isophoron diamin) được kí hiệu IPD.

Amin xycloaliphatic có thể được sử dụng riêng lẻ, hoặc, theo cách khác, có thể sử dụng hỗn hợp gồm ít nhất là hai, ví dụ, hai, ba hoặc bốn amin xycloaliphatic khác nhau.

Ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b2) này là polyeteamin. Polyeteamin là, ví dụ, polyete polyamin, chẳng hạn như polyete triamin, hoặc polyete diamin.

Các polyete diamin hữu dụng bao gồm các polyoxyalkylen diamin chẳng hạn như copolyme polyetylen oxit-polypropylen oxit mà cùng kết thúc bằng các nhóm amin. Các polyete diamin này có thể có công thức $H_2N(PO)_x(EO)_y(PO)_zNH_2$, trong đó x là số

từ 0 đến 10, y là số từ 0 đến 40 và z là số từ 0 đến 10, EO là etylen oxit và PO là propylen oxit. Các polyete polyamin cũng có thể là các polyme polyetylen oxit hoặc polypropylen oxit khác cùng kết thúc bằng nhóm amin. Các polyete diamin điển hình sử dụng etylen oxit (EO) và propylen oxit (PO) bao gồm các polyete diamin có công thức sau



Các dạng khác của polyete polyamin hoặc các ete oligome khác có thể được sử dụng. Có thể sử dụng diamin của polytetrahydrofuran, riêng lẻ hoặc được copolyme hóa bằng alkylen oxit hoặc monome olefin khác. Có thể sử dụng polyamin bậc một bất kỳ có chuỗi hydrocacbon chứa một số nguyên tử ete oxy. Các nguyên tử oxy có thể cách đều nhau, để polyete polyamin có đơn vị monome đơn lặp lại (single repeating monomer unit), hoặc các nguyên tử oxy có thể cách không đều nhau, có thể là ngẫu nhiên hoặc phân bố theo kiểu lặp lại (repeating pattern). Do đó, polyete polyamin có thể là diamin của ete copolyme, có thể là ngẫu nhiên, chặn, lặp, hoặc biến đổi, hoặc là ete multipolyme có ba hoặc nhiều đơn vị ete monome khác nhau. Polyete polyamin có thể có các amin bậc một hoặc bậc hai.

Các nguyên tử oxygen của thành phần polyete của polyete polyamin có thể được thay thế, hoàn toàn hoặc một phần, bằng chất điện âm khác (electronegative species) chẳng hạn như lưu huỳnh. Do đó, polythioete polyamin có thể được sử dụng.

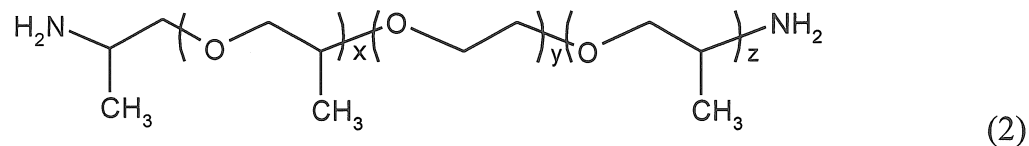
Các ví dụ thương mại của các polyete polyamin này bao gồm các polyeteamin JEFFAMIN[®] mà sẵn có trên thị trường từ hãng Huntsman Corporation. Các đơn vị ete của các amin này là các đơn vị etylen oxit, đơn vị propylen oxit hoặc hỗn hợp của nó. Các polyeteamin JEFFAMIN[®] thông thường có các đơn vị oxypropylen hoặc hỗn hợp của các đơn vị oxyetylen và oxypropylen. Các polyeteamin JEFFAMIN[®] ưu tiên làm thành phần chất đóng rắn (b2) là các polyeteamin chuỗi JEFFAMIN[®] D-, JEFFAMIN[®] ED-, JEFFAMIN[®] T-, và JEFFAMIN[®] XTJ-.

Polyeteamin chuỗi JEFFAMIN[®] D- là polypropylen glycol (PPG) tận cùng là amin có công thức chung



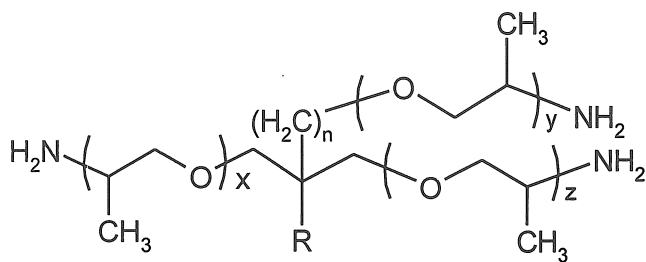
trong đó x là số từ 2 đến 8, cụ thể x là ~2,5 đối với JEFFAMIN[®] D-230, hoặc x là khoảng 6,1 đối với JEFFAMIN[®] D-400.

Polyeteamin chuỗi JEFFAMIN[®] ED- là các polyete diamin dựa trên mạch chính chủ yếu là polyetylen glycol (PEG) có công thức chung



trong đó y là số từ 5 đến 40 và tổng của x + z là số từ 3 đến 8, cụ thể y là khoảng 9,0 và x + z là khoảng 3,6 đối với JEFFAMIN[®] ED-600, hoặc y là khoảng 12,5 và x + z là khoảng 6,0 đối với JEFFAMIN[®] ED-900.

Polyeteamin chuỗi JEFFAMIN[®] T- là polypropylen glycol (PEG) tận cùng là amin có công thức chung

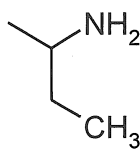


(3),

trong đó R là hydro, CH₃ hoặc C₂H₅, n là số 0, 1 hoặc 2, và x + y + z là số từ 3 đến 100, cụ thể là R là C₂H₅, n là 1, và x + y + z là số từ 5 đến 6 đối với JEFFAMIN[®] T-403.

Polyeteamin chuỗi JEFFAMIN[®] XTJ- là chất tương tự amin bậc thấp hơn so với các polyeteamin JEFFAMIN[®] D-230 và JEFFAMIN[®] T-403 sẵn có lần lượt là JEFFAMIN[®] XTJ-568 và JEFFAMIN[®] XTJ-566. Ưu tiên là JEFFAMIN[®] XTJ-568.

Các polyeteamin JEFFAMIN[®] XTJ là các amin bậc một được điều chế bằng cách amin hóa các rượu giới hạn bởi butylen oxit (butylenes oxide capped alcohols). Phản ứng tạo thành các amin bậc một có nhóm đầu tận cùng có công thức



Polyete polyamin có thể được sử dụng riêng lẻ, hoặc, theo cách khác, hỗn hợp của ít nhất là hai, ví dụ, hai, ba hoặc bốn polyete polyamin khác nhau có thể được sử dụng.

Lượng thành phần chất đóng rắn (b2) trong chế phẩm cuối là, ví dụ, từ 2 phần trăm trọng lượng (wt %) đến 40 wt%, dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần (A) và (B) trong chế phẩm. Theo một phương án, lượng thành phần chất đóng rắn (b2) là, ví dụ, từ 5wt% đến 30wt%, dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần (A) và (B). Theo phương án khác, lượng thành phần chất đóng rắn (b2) là, ví dụ, từ 5wt% đến 20wt%, dựa trên tổng trọng lượng của các thành phần (A) và (B).

Các polyeteamin JEFFAMIN[®] cụ thể mà có thể được sử dụng làm thành phần chất đóng rắn (b2) theo quy trình của sáng chế bao gồm JEFFAMIN[®] D-230, JEFFAMIN[®]

D-400, JEFFAMIN[®] T-403, JEFFAMIN[®] XTJ-568, JEFFAMIN[®] ED-600, và JEFFAMIN[®] ED-900, đặc biệt ưu tiên là JEFFAMIN[®] D-230, JEFFAMIN[®] D-400, JEFFAMIN[®] T-403 và JEFFAMIN[®] XTJ-568.

Quy trình theo sáng chế được ưu tiên trong đó chế phẩm nhựa này chứa

(A) diglycidylete của bisphenol A,

(B) chất đóng rắn bao gồm

(b1) 3-aminometyl-3,5,5-trimetylcyclohexylamin (isophoron diamin), và

(b2) ít nhất một polyeteamin được chọn từ nhóm JEFFAMIN[®] D-230, JEFFAMIN[®] D-400, JEFFAMIN[®] T-403, JEFFAMIN[®] XTJ-568, JEFFAMIN[®] ED-600, và JEFFAMIN[®] ED-900, tốt hơn là JEFFAMIN[®] D-230, JEFFAMIN[®] D-400, JEFFAMIN[®] T-403 và JEFFAMIN[®] XTJ-568.

Chế phẩm nhựa nhiệt rắn đa thành phần theo quy trình của sáng chế có thể chứa một hoặc nhiều chất độn thường được sử dụng trong vật liệu cách điện mà được chọn từ nhóm bao gồm bột kim loại, bột gỗ, bột thủy tinh, hạt thủy tinh, oxit bán kim loại, oxit kim loại, hydroxit kim loại, nitrua kim loại và bán kim loại, cacbua kim loại và bán kim loại, cacbonat kim loại, sulfat kim loại, và khoáng chất tự nhiên hoặc tổng hợp.

Chất độn ưu tiên được chọn nhóm bao gồm cát thạch anh, bột thạch anh silan hóa, silic oxit, oxit nhôm, oxit titan, oxit ziriconi, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$, $Al(OH)_3$ silan hóa, $AlO(OH)$, silic nitrua, bo nitrua, nhôm nitrua, silic carbua, bo carbua, dolomit, đá phấn, $CaCO_3$, barit, thạch cao, hydromagnesit, zeolit, talc, mica, cao lanh và volastonit. Đặc biệt ưu tiên là silic oxit, volastonit hoặc canxi cacbonat.

Nguyên liệu chất độn có thể tùy ý được phủ ví dụ bằng silan hoặc siloxan đã biết để phủ nguyên liệu chất độn, ví dụ dimetylsiloxan có thể được liên kết chéo, hoặc các nguyên liệu phủ đã biết khác.

Lượng chất độn trong chế phẩm cuối là, ví dụ từ 30 phần trăm trọng lượng (wt%) đến 75wt%, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn. Theo một

phương án, lượng chất độn là, ví dụ, từ 40wt% đến 75wt%, dựa trên tổng trọng lượng chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn. Theo phương án khác, lượng chất độn là, ví dụ, từ 50wt% đến 70wt%, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn. Theo phương án khác, lượng chất độn là, ví dụ, từ 60wt% đến 70wt%, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn.

Các chất phụ gia khác có thể được chọn từ các chất hỗ trợ gia công để cải thiện các tính chất lưu biến của nhựa hỗn hợp lỏng, các hợp chất kỵ nước bao gồm silicon, các chất làm ướt/chất phân tán, chất làm dẻo, chất pha loãng phản ứng hoặc không phản ứng, chất làm dẻo, chất gia tốc, chất chống oxi hóa, chất hấp thụ ánh sáng, thuốc màu, chất chống cháy, chất xơ và các chất phụ gia khác thường được sử dụng trong các ứng dụng điện. Các phụ gia này là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng chế phẩm nhựa nhiệt rắn đa thành phần bao gồm

(a) ít nhất một nhựa epoxy

(b) ít nhất một chất đóng rắn chứa

(b1) ít nhất một amin xycloaliphatic, và

(b2) ít nhất một polyeteamin,

để sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG).

Việc sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện thường được tiến hành bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG) hoặc đúc chân không. Khi sử dụng chế phẩm nhựa epoxy có gốc đóng rắn là anhydrit đã biết, thông thường các quy trình này bao gồm bước đóng rắn trong khuôn trong thời gian đủ để tạo hình chế phẩm nhựa epoxy thành cấu trúc ba chiều chịu nhiệt cuối cùng, thông thường là lên đến mười giờ, và bước đóng rắn sau đó của sản phẩm được gỡ khỏi khuôn ở nhiệt độ cao để tạo thành các đặc tính cơ học và vật lý cuối cùng của chế phẩm nhựa epoxy được đóng rắn. Tùy thuộc

vào hình dáng và kích cỡ của sản phẩm, bước đóng rắn sau có thể mất đến ba mươi giờ.

Đặc tính đóng rắn và sự co ngót có thể được kiểm soát thuận lợi theo cách mong muốn khi tiến hành quy trình theo sáng chế. So với các chế phẩm nhựa epoxy có gốc đóng rắn là anhydrit đã biết, có thể áp dụng thời gian đóng rắn ngắn hơn là nhiệt độ đóng rắn và nhiệt độ khuôn thấp hơn. Hơn nữa, thời gian đóng rắn sau về cơ bản là được rút ngắn và nhiệt độ đóng rắn sau thấp hơn, tất cả những điều này làm tiết kiệm thời gian và năng lượng xử lý. Việc xử lý sau khi đóng rắn thậm chí có thể được bỏ qua. Thời gian sống của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn theo quy trình sáng chế là phù hợp để sử dụng các kỹ thuật ứng dụng thông thường đã biết trong lĩnh vực này. So với các chế phẩm nhựa epoxy có gốc đóng rắn là anhydrit đã biết, chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn theo sáng chế được phân biệt bởi ít gây mùi hơn (less odor emission). Quy trình theo sáng chế tạo ra nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt thấp hơn để kiểm soát đặc tính đóng rắn, tức là bề mặt gel hóa trong khuôn, điều này tương tự với các quy trình được tiến hành với các chế phẩm nhựa epoxy có gốc đóng rắn là anhydrit đã biết.

Quy trình theo sáng chế hữu dụng để sản xuất các sản phẩm được bọc biểu hiện các tính chất cơ học, điện và điện môi tốt.

Theo đó, sáng chế đề cập đến sản phẩm hệ cách điện thu được bằng quy trình theo sáng chế. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của sản phẩm là nằm trong khoảng giống như đối với chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn có gốc anhydrit đóng rắn ở nhiệt độ cao đã biết.

Các ứng dụng của sản phẩm cách điện được sản xuất theo sáng chế là máy biến áp kiểu khô, cụ thể là cuộn đúc cho máy biến áp phân phối kiểu khô, đặc biệt là máy biến áp phân phối khô đúc chân không, mà trong đó kết cấu nhựa chứa dây dẫn điện; vật cách điện điện thế trung bình và cao để sử dụng trong nhà và ngoài trời, tương tự như công tắc hoặc gắn thiết bị chuyển mạch; ống lót điện áp trung bình và cao; như là vật cách điện thanh dài, composit, và kiểu mũ, và cũng dùng cho vật cách điện cơ bản

trong khu vực điện áp trung bình, trong sản xuất vật cách điện kết hợp với công tắc nguồn bên ngoài, bộ chuyển đổi đo lường, đầu dẫn, và thiết bị bảo vệ quá áp, trong kết cấu thiết bị chuyển mạch, trong công tắc nguồn, và máy điện, là vật liệu phủ cho tranzito và các yếu tố bán dẫn khác và/hoặc để ngâm tẩm thiết bị điện.

Cụ thể là các sản phẩm được sản xuất theo quy trình sáng chế được sử dụng trong các ứng dụng thiết bị chuyển mạch điện áp trung bình và cao và máy biến áp công cụ (6 kV đến 72 kV).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau để minh họa cho sáng chế. Nếu không có quy định khác, nhiệt độ được nêu là độ C (Celsius), các phần là phần theo trọng lượng và phần trăm liên quan đến % theo trọng lượng. Các phần theo trọng lượng liên quan đến các phần theo thể tích ở tỷ lệ kg/l.

Ví dụ 1

Chế phẩm nhựa nhiệt rắn được sản xuất bằng cách sử dụng 100 phần ARALDITE[®] MY 740 làm thành phần nhựa epoxy (A), và 28 phần hỗn hợp làm thành phần chất đóng rắn (B) chứa, 8 phần isophoron diamin làm thành phần (b1) và, 20 phần JEFFAMIN[®] XTJ-568 làm thành phần (b2). Tổng 192 phần Silic oxit W12 (sẵn có từ hãng Quarzwerke) được sử dụng làm chất độn (60wt% dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn). Các thành phần (A) và (B) được trộn riêng trước với lượng chất độn thích hợp. Hỗn hợp trộn trước của các thành phần được độn (A) và (B) được cấp vào máy trộn theo mẻ ở nhiệt độ là 40°C và được nạp vào khuôn được gia nhiệt sẵn đến 110 đến 120°C và giữ nhiệt độ khuôn ở nhiệt độ này trong 2 giờ ở nhiệt độ tối đa là 120°C. Nhiệt lượng tỏa ra được xác định bằng cách phân tích nhiệt quét vi sai trên máy Mettler SC 822^e là 126 J/g.

Ví dụ 2

Lặp lại ví dụ 1. Tuy nhiên, tổng 238 phần của Silic oxit W12 được sử dụng làm chất độn (65wt% dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn), thay vì

192 phần. Các thành phần (A) và (B) được trộn riêng trước đó với lượng chất độn thích hợp và được xử lý như nêu ở ví dụ 1.

Ví dụ so sánh

Để so sánh, sử dụng hệ nhựa đúc (casting resin system) ARALDITE® sẵn có trên thị trường từ hãng Huntsman Corporation. Nhựa đúc ARALDITE® chứa 100 phần ARALDITE® CY 228 (diglycidylete của bisphenol A), 85 phần chất làm cứng HY 918 (chất làm cứng anhydrit), 0,8 phần chất gia tốc DY 062 (chất gia tốc amin bậc ba) và 340 phần silic oxit W12 (65wt% dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn). Các thành phần riêng (nhựa và chất làm cứng) được trộn với lượng thích hợp chất độn và chất phụ gia. Hỗn hợp trộn trước được cấp vào máy trộn theo mẻ ở nhiệt độ là 60°C và được nạp vào khuôn được gia nhiệt sẵn đến 135°C và giữ nhiệt độ khuôn ở nhiệt độ này cho tới khi việc đóng rắn hoàn thành. Thời gian đóng rắn là 10 giờ ở nhiệt độ tối đa là 140°C. Nhiệt lượng tỏa ra được xác định bằng phân tích nhiệt quét vi sai trên máy Mettler SC 822° là 120 J/g.

Phương pháp APG với chế phẩm được sản xuất theo ví dụ 1 và 2, và ví dụ so sánh được tiến hành bằng cách sử dụng khối trụ (dài: 300 mm, đường kính 60 mm) làm khuôn. Sử dụng chất giải phóng (QZ 66 sẵn có được cung cấp bởi hãng Huntsman Corporation). Tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa đúc nhiệt rắn được nạp dưới áp lực bên ngoài (khoảng 3 bar) vào khuôn là xấp xỉ 1,1kg.

Bảng 1: Thời gian sống

Thời gian sống [phút]	ở 25°C	ở 40°C	ở 60°C
Ví dụ 1	140	60	
Ví dụ so sánh	1040	240	130

Bảng 2: Thời gian gel

Thời gian gel [phút]	ở 40°C	ở 50°C	ở 60°C	ở 80°C	ở 90°C	ở 100°C	ở 120°C	ở 140°C
-------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------

Ví dụ 1	165	106	62	26		10.5		3
Ví dụ so sánh				110	75	40	11	5

Bảng 3: Quy trình APG, Tg và độ co

	Tuổi hỗn hợp [phút]**	Thời gian nạp [sec]	Thời gian rở khuôn [phút]	Tg sau khi rở khuôn ***	Đóng rắn sau	Tg sau khi đóng rắn sau***	Độ co [%]	
							Vol	Lin
Ví dụ 1	20	105	20	92	2 giờ ở 120°C	109°C	2,76	0,8
Ví dụ 2	20	125	20	87	2 giờ ở 120°C	107°C	2,90	1,03
Ví dụ so sánh	20	90	30	95	8 giờ ở 130°C	110°C	2,55	0,60

*wt% dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm nhựa nhiệt rắn

** thời gian sau khi trộn bằng máy trộn theo mẻ và trước khi nạp hỗn hợp vào khuôn

*** Phân tích nhiệt quét vi sai trên Mettler SC 822^e (khoảng: 20 đến 250°C ở 10°C phút⁻¹)

Thời gian sống (pot life) của chế phẩm nhựa epoxy nhiệt rắn theo ví dụ 1 là thích hợp để sử dụng các kỹ thuật ứng dụng thông thường đã biết trong lĩnh vực, như được minh họa bằng các dữ liệu đã nêu trong Bảng 1. Chế phẩm theo ví dụ 1 được phân biệt bởi ít gây mùi. Chế phẩm theo ví dụ so sánh gây mùi mạnh hơn nhiều. Thuận lợi là, thời gian đóng rắn ngắn hơn và nhiệt độ đóng rắn thấp hơn có thể được sử dụng trong trường hợp là chế phẩm theo ví dụ 1, như được minh họa bằng dữ liệu thời gian gel được nêu trong Bảng 2. Hơn nữa, thời gian sau đóng rắn được rút ngắn đáng kể và nhiệt độ sau khi đóng rắn được hạ xuống, điều này được minh họa bằng dữ liệu tương ứng trong bảng 3. Ngoài ra, dữ liệu được nêu trong Bảng 3 chứng minh rằng nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trước và sau quá trình đóng rắn sau và sự so sau quá trình đóng rắn sau của chế phẩm theo ví dụ 1 là nằm trong khoảng giống như các tính chất của chế phẩm theo ví dụ so sánh đã biết.

Bảng 4: Các đặc tính cơ học, điện và điện môi sau quá trình đóng rắn sau

	Độ bền uốn [MPa]	Độ giãn nở [%]	E-Mod. [MPa]	K1C [MPa√m]	G1C [J m ⁻²]	Hệ số hao tổn điện môi Tan delta (50Hz; 25°C)	Hằng số điện môi (50Hz; 25°C)
Ví dụ 1	114	1,5	9000	2,2	490	2,7	4,5
Ví dụ so sánh	130	1,2	12000	2,15	370	3,5	

Các tính chất cơ học liên quan của chế phẩm đóng rắn theo ví dụ 1, chẳng hạn như khả năng chống nứt và độ dai là tốt hơn hoặc tương đương với các tính chất của chế phẩm đóng rắn của ví dụ so sánh. Các tính chất điện và điện môi cơ bản của chế phẩm đóng rắn của ví dụ 1 cũng có thể so sánh với các tính chất của chế phẩm đóng rắn của ví dụ so sánh, như được minh họa bởi các dữ liệu được nêu trong Bảng 4.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hệ cách điện dùng trong kỹ thuật điện bằng cách gel hóa áp lực tự động (APG), trong đó:

sử dụng chế phẩm nhựa nhiệt rắn nhiều thành phần, chế phẩm nhựa này bao gồm

(A) ít nhất một nhựa epoxy, và

(B) ít nhất một chất đóng rắn bao gồm

(b1) ít nhất một amin xycloaliphatic, và

(b2) ít nhất một polyeteamin.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một nhựa epoxy resin (A) đã nêu là diglycidylete của bisphenol A.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn

(b1) này là 1,2-diaminoxyclohexan, bis(4-aminoxyclohexyl)metan, 2,2-bis-(4-aminoxyclohexyl)propan, 2,2-bis(4-amino-3-metylxclohexyl)propan, 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxclohexylamin (isophoron diamin), 1,4-bis(aminometyl)xclohexan, 1,3-bis(aminometyl)xclohexan, bixyclo[2.2.1]heptanbis(metylamin) (norbornan diamin), 3,3,5-trimetyl-N-(propan-2-yl)-5-[(propan-2-ylamino)metyl]xclohexamin, Jefflink JL 754, hoặc N-aminoethylpiperazin.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b1) này là 1,2-diaminoxyclohexan, bis(4-aminoxyclohexyl)metan, 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxclohexylamin (isophoron diamin), 1,3-bis(aminometyl)xclohexan, bixyclo[2.2.1]heptanbis(metylamin) (norbornan diamin), Jefflink JL 754, hoặc N-aminoethylpiperazin.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b1) đã nêu là 3-aminometyl-3,5,5-trimetylxclohexylamin (isophoron diamin).

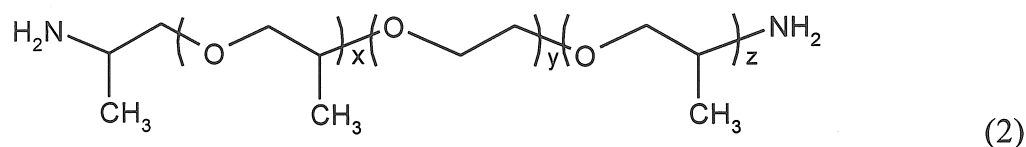
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b2) đã nêu là polypropylen glycol (PPG) có đầu amin có công thức



trong đó

x là số từ 2 đến 8.

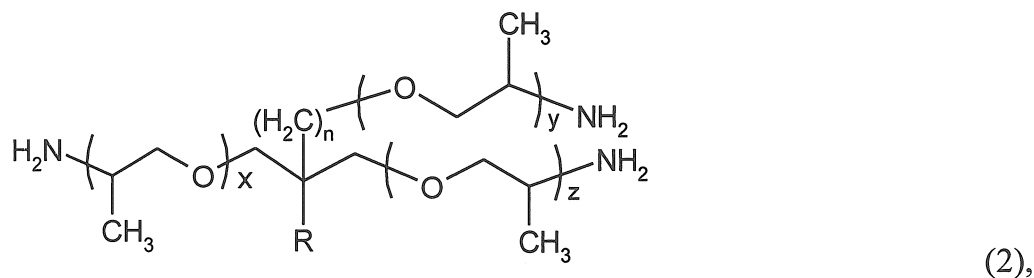
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b2) đã nêu là polyete diamin có mạch chính chủ yếu là polyetylen glycol (PEG) có công thức:



trong đó,

y là số từ 5 đến 40 và tổng của x + z là số từ 3 đến 8.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b2) đã nêu là polypropylen glycol (PPG) có đầu amin có công thức:



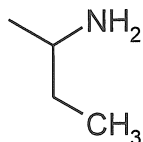
trong đó,

R là hydro, CH₃ hoặc C₂H₅,

n là số 0, 1 hoặc 2, và

x + y + z là số từ 3 đến 100.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó ít nhất một thành phần chất đóng rắn (b2) đã nêu là JEFFAMIN® XTJ polyeteamin, là amin bậc một với nhóm đầu tận cùng có công thức



được điều chế bằng cách amin hóa rượu giới hạn bởi butylen oxit.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó chế phẩm nhựa đã nêu bao gồm:

(A) diglycidylete của bisphenol A,

(B) chất đóng rắn bao gồm

(b1) 3-aminometyl-3,5,5-trimetylcyclohexylamin (isophoron diamin), và

(b2) ít nhất một trong số polyeteamin được chọn từ nhóm JEFFAMIN® D-230, JEFFAMIN® D-400, JEFFAMIN® T-403, JEFFAMIN® XTJ-568, JEFFAMIN® ED-600, và JEFFAMIN® ED-900.

11. Sản phẩm thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.