

⑤

Int. Cl. 2.

H 01 B 3-18

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



17
19
241

DT 17 19 241 B2

⑪

Auslegeschrift 17 19 241

⑫

Aktenzeichen: P 17 19 241.5-34

⑬

Anmeldetag: 5. 3. 66

⑭

Offenlegungstag: 6. 4. 72

⑮

Bekanntmachungstag: 27. 2. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

10. 3. 65 USA 438798

㉔

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines gegen Nuklearstrahlung beständigen sowie mechanisch widerstandsfähigen elektrischen Isolierstoffes

㉖

Anmelder:

United States Atomic Energy Commission, Germantown, Md. (V.St.A.)

㉘

Vertreter:

Weinkauff, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

㉚

Erfinder:

Brechna. Habib, Palo Alto, Calif. (V.St.A.)

㉞

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 29 36 516

GB 8 34 377

US 29 56 613

GB 9 21 964

US 29 75 088

GB 9 47 237

US 30 54 770

GB 9 55 275

CA 5 76 742

GB 9 57 108

CA 6 90 203

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines gegen Nuklearstrahlung beständigen sowie mechanisch widerstandsfähigen elektrischen Isolierstoffs, gekennzeichnet durch das Erwärmen eines härtbaren, als Bindemittel dienenden Kunstharzes bis zur Erreichung einer niedrigen Viskosität, das anschließende gleichmäßige Beimischen eines Katalysators zum Vernetzen des Bindemittels, eines Füllstoffs und eines Netzmittels für diesen, die Reinigung der Oberfläche eines anorganischen Stützgewebes durch Erhitzen und chemische Behandlung und das Imprägnieren des Stützgewebes mit der Mischung aus Bindemittel und Füllstoff unter Vakuum und Druck.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel auf 60 bis 80°C erwärmt wird und die Imprägnierung des anorganischen Stützgewebes bei einem Vakuum von 0,4 bis 0,6 mm Hg erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Imprägnierungsmischung 0,5 bis 1,5 Gewichtsteile eines thixotropen Materials zugesetzt werden, sowie 0,5 Gewichtsteile eines Netzmittels.

4. Verfahren zum Umhüllen eines elektrischen Leiters mit einem nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3 hergestellten Isolierstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Stützgewebe nach seiner Oberflächenreinigung durch Erhitzen um den elektrischen Leiter gelegt, die Imprägnierungsmischung erwärmt und entgast und in einer Form auf den umhüllten Leiter unter einem Vakuum von weniger als 1 mm Quecksilber aufgetragen wird, wonach unter gleichzeitiger Anwendung von Druck über die Seitenwände der Form die Aushärtung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in der Form zuerst 4 bis 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 60°C vorgehärtet wird, sodann nachgehärtet 6 Stunden bei 150°C.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gegen Nuklearstrahlung beständigen, sowie mechanisch widerstandsfähigen elektrischen Isolierstoffs. Solches Material wird verlangt für die Isolation der Wicklung von Fokussierungs- und Ablenkmagneten in Kathodenstrahlröhren oder in Elementarbeschleunigern.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch das Erwärmen eines härtbaren, als Bindemittel dienenden Kunstharzes bis zur Erreichung einer niedrigen Viskosität, das anschließende gleichmäßige Beimischen eines Katalysators zum Vernetzen des Bindemittels, eines vorzugsweise anorganischen Füllstoffs und eines Netzmittels für diesen, die Reinigung der Oberfläche eines anorganischen Stützgewebes durch Erhitzen und chemische Behandlung und das Imprägnieren des Stützgewebes mit der Mischung aus Bindemittel und Füllstoff unter Vakuum und Druck.

Bekannt ist das einfache Tränken von Glimmer enthaltenden Hüllbahnen auf dem Leiter mit einem härtbaren Kunstharz, unter Verwendung eines hochviskosen Harzes als Bindemittel, oder das Tränken

von Glasfasergewebematten mit einem Duroplast, und das anschließende Thermische Aushärten. Dabei aber vergrößern sich die beim einfachen Tränken unvermeidlich entstandenen Gaseinschlüsse und entstehen auch zusätzliche Lunker. Wenn eine so isolierte Spule später im Betrieb der Nuklearstrahlung ausgesetzt wird, werden diese Gaseinschlüsse entsprechend stark ionisiert und erwärmt (Sprengwirkung) und begünstigen Korona-Teilentladungen, was zur raschen Zerstörungen des angrenzenden Isoliermaterials und alsbald zu einem Kurzschluß führt.

In Weiterbildung der Erfindung kann das organische Bindemittel auf 60 bis 80°C erwärmt werden und die Imprägnierung des anorganischen Stützgewebes bei einem Vakuum von 0,4 bis 0,6 mm Hg erfolgen.

Vorteilhaft werden der Imprägnierungsmischung 0,5 bis 1,5 Gewichtsteile eines thixotropen Materials zugesetzt, sowie 0,5 Gewichtsteile eines Netzmittels.

Auf besondere einfache und zuverlässige Weise wird die lunkerfreie Leiterumhüllung dadurch erreicht, daß das Stützgewebe nach seiner Oberflächenreinigung durch Erhitzen um den elektrischen Leiter gelegt, die Imprägnierungsmischung erwärmt und entgast und in einer Form auf den umhüllten Leiter unter einem Vakuum von weniger als 1 mm Quecksilber aufgetragen wird, wonach unter gleichzeitiger Anwendung von Druck über die Seitenwände der Form die Aushärtung durchgeführt wird.

Dabei kann vorteilhaft das Bindemittel in der Form zuerst 4 bis 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 60°C vorgehärtet, sodann nachgehärtet werden, 6 Stunden bei 150°C.

Ein geeignetes Fiberglasgewebe ist Tonerde-Borsilikat, verhältnismäßig frei von Soda, dem Fachmann bekannt unter der Bezeichnung E-Glas. Wenn ein Glas von hoher Bruchlast gewünscht wird, kann der dem Fachmann als S-Glas bekannte Typ benutzt werden. Das Glasgewebe ist vollkommen elastisch und verhält sich bis zum Bruch entsprechend dem Hookschen Gesetz. Der Faserbruch tritt ein bei einer Dehnung von etwa 3,5% höchstens. Diese Eigenschaften, wie auch das mechanische, thermische und elektrische Verhalten von Glasfasern machen ein solches Glasfasergewebe sehr geeignet als Stützgewebe für das erfindungsgemäße Isoliermaterial. Wie vorher erwähnt, können je nach dem gewünschten Isolationstyp Glasfasergewebe von unterschiedlicher Maschendichte verwendet werden. Vollgewebe, worin der Faden abwechselnd nach oben und unten verläuft, und Linengewebe, worin die beiden Kettfäden je um einen Füllfaden verdrillt sind, werden bevorzugt angewendet gegenüber in einer Richtung fließenden oder verschiedenen anderen Gewebetypen. Jedoch kann richtungsorientiertes Gewebematerial benutzt werden in Schichtungen von unterschiedlichen gegenseitigen Orientierungswinkel, um bestimmte Verhältnisse von Zugfestigkeit in bestimmten Richtungen zu erhalten.

Das große Verhältnis von Oberfläche zum Volumen des Stützgewebes bietet Chemikalien eine große Angriffsfläche, und die Glasfasern sind sehr hygroskopisch. Im allgemeinen werden die Glasfasern bei der Herstellung auf der Oberfläche mit Stärkeöl behandelt, das die Haftungsfähigkeit des organischen Bindemittels vermindern würde. Daher wird das Fasermaterial in einem Durchlaufofen auf etwa 570°C erwärmt oder chargenweise, in eingerolltem Zustand, in ähnlicher Weise in Luft erhitzt. Im letzteren Falle ist eine Erwärmung auf etwa 360°C während 24 bis 48 Stunden

ausreichend und verhindert eine übermäßige zusätzliche Aufheizung durch das Abbrennen des bei der Glasfaserherstellung aufgetragenen Ölfilms.

Durch diese Warmreinigung vermindert sich im allgemeinen die Zugfestigkeit der Glasfasern um 40 bis 50%. Um die ursprüngliche Festigkeit wieder herzustellen und die Affinität zum Bindemittel zu vergrößern, werden die Glasfasern an der Oberfläche chemisch vergütet und/oder in Chromatlösungen getaucht. Die Oberflächenvergütung wird durch Tauchen oder andere Vorgänge erreicht, wonach eine Trocknung bei solcher Temperatur erfolgt, daß Wasser oder Lösungsmittel verdampfen. Die besten Vergütungsmittel sind Silane. Diese chemische Vergütung nach der Warmreinigung bringt die Zugfestigkeit der Glasfasern auf etwa 75 bis 80% des ursprünglichen Wertes. Chrom- und Silanverbindungen binden die Hydroxylgruppen des Glases, wodurch eine feste Bindung erhalten wird, nachdem das Restwasser abgedampft ist. Während des nachfolgenden Auftragens von organischem Kunstharz als Bindemittel werden diese aktiven Zusätze an der Oberfläche mit den organischen Gruppen des Harzes vernetzt. Volan A ist ein komplexes Chromchlorid (Methacrylchromchlorid), das zu etwa 0,13 Gewichtsprozent an der Oberfläche der durch Erhitzen gereinigten Glasfasern absorbiert wird.

Glimmerpapier, das vor einigen Jahren als Isoliermaterial benutzt wurde, kann angewendet werden in Verbindung mit dem Glasfasergewebe, um das Stützmaterial des Isolierstoffs zu bilden. Kleine Glimmersplitter, 0,1 bis 4 mm lang und 4 μ dick, werden zu einem Flies verarbeitet, oder gemahlener Glimmer wird an Glasfasergewebe gebunden mit einem organischen Harz, aus welchem Bauelement dann ein geschichteter Isolierkörper zusammengesetzt wird. Glimmerpapier und Glimmerfließ haben ausgezeichnete elektrische Festigkeitswerte, und ihre Imprägnierung mit organischem Harz gelingt verhältnismäßig leicht. Die verschiedenen Glimmermaterialien werden an das Fiberglasgewebe mit sehr wenig Bindemittel gebracht, beispielsweise in der Größenordnung von 3%. Glimmer-Glas-Bänder können auch hergestellt werden mit B-gestuftem Harzen, beispielsweise polymerisiertem Harz, mit 25 bis 30 Gewichtsprozent Bindemittel. Wenn diese Bänder trocken sind, bilden die Überlappungsbereiche zwischen den Glimmerstückchen Hohlräume, die das Imprägnieren mit organischem Bindemittel erleichtern. In den trockenen Bändern ergeben die Hohlräume zwischen den Glimmerplättchen 25 Volumprozent, welche mit dem organischen Harz als Bindemittel ausgefüllt werden. In verschiedenen feuchten Bändern wird das Bindemittel im allgemeinen erhitzt und, entsprechend der Abnahme seiner Viskosität, dann gleichmäßig über das Band fließen und die Hohlräume ausfüllen und so einen kompakten Isolierkörper um den Leiter bilden.

Verschiedene vernetzbare Kunstharze können als Bindemittel verwendet werden, beispielsweise Epoxyharze, Polyesterharze und Silikonharze, sämtlich Duroplaste.

Zu den vorerwähnten Epoxy- und Polyesterharzen gehören die zahlreichen Copolymere und Mischungen mit laminaren Harzen. Solche Mischungen haben ausgezeichnete physikalische Eigenschaften und werden in großem Umfang in verschiedenen Formen für Magnetspulenkörper und als Imprägnierungsmittel verwendet.

Epoxyharze sind Reaktionsprodukte aus Epichlorhydrin mit einem Diphenol wie Bisphenol-A. Es sind lineare vernetzbare Polymere, wozu Netzmittel gehören wie Diamine oder Säureanhydride. Die Epoxygruppen wird geöffnet durch eine Kondensationsreaktion, und anschließend wird die Vernetzung erhalten, ohne daß flüchtige Nebenprodukte entstehen. Epoxyharze schrumpfen dabei wenig, etwa um 0,5 bis 1,0%, und haben ohne Füllmittel eine niedrige Viskosität, bei der während des Imprägnierens erfindungsgemäß angewendeten Temperatur von etwa 50 bis 100°C, sowie im Endzustand eine Zugfestigkeit von etwa 900 kg/cm². Sie haben eine sehr gute Affinität zu den Glasfasern. Die Vernetzungsdauer liegt zwischen einer Stunde und mehreren Tagen. Es gibt Epoxyharze, die bei Zimmertemperatur aushärten, aber die bei höherer Temperatur aushärtenden Typen haben im allgemeinen bessere physikalische Eigenschaften und Strahlungsbeständigkeit. Ihr Temperaturgang kann demjenigen des metallischen Leiters angeglichen werden durch Einverleibung geeigneter anorganischer Füllstoffe. Vernetzte Epoxyharze sind im allgemeinen hart, zäh und widerstandsfähig gegen Chemikalien. Diese Zähigkeit und Beständigkeit von Epoxyharzen gibt dem Isoliermaterial größere Ermüdungsbeständigkeit als die bekannter geschichteten Polyester und Silikone ohne Füllstoffe. Epoxyharze ohne Füllstoff können als Isoliermaterial verwendet werden bei Temperaturen zwischen -100 bis +200°C. Gefüllte Epoxyharze haben einen Verwendungsbereich bis 269°C, ohne Beschädigung.

Polyesterharze sind mehrbasige organische Säuren verestert mit Polyalkoholen. Die vorteilhaftesten Harze sind fest, ungesättigt und angewendet als Lösungen in ungesättigten Monomeren. Die Polymerisation setzt keine flüchtigen Bestandteile frei und erfordert nicht die Anwendung von Pressen wie Phenolharze. Solche ungesättigten Polyester haben ausgezeichnete physikalische Eigenschaften für die Isolation von Wicklungsdrähten. Polyesterharze zum Vergießen sind flüssig, oder für die Spulenisolation im B-Zustand. Sie vertragen Betriebstemperaturen bis 200°C. Die Schrumpfung von Polyestern ist im Vergleich zu denjenigen von Epoxyharzen recht hoch, etwa 5 bis 8%. Der große Wärmedehnungskoeffizient (7 bis 10 · 10⁻⁴ cm/cm/°C) von Polyester kann vermindert werden durch Zufügung mineralischer Füllstoffe. Nachträgliches Vernetzen verbessert die Temperaturbeständigkeit. Polyesterharze härten schon in Minuten aus, bei einer Imprägnierungstemperatur von 60°C. Bei Zimmertemperatur ist die Viskosität von Polyesterharzen recht hoch und erschwert eine gleichmäßige Imprägnierung des Stützgewebes. Eine entsprechend spezialisierte Imprägnierungstechnik ist notwendig, um gute Verfahrensprodukte zu erhalten.

Silikonharze sind alle organische Silikate, grundsätzlich organische Siliane (SiH₄ und deren Derivate) oder organische Siloxane (R_nSiO_{4-n}). Die abschließende

Polymerisation wird erreicht durch Kondensation der Silanol-Gruppen. Silikonharze können biegsam bis steif sein. Für Spulenisolation in Verbindung mit einem Glasfasergerüst wird der steife Typ des Silikonharzes bevorzugt. Der Vorteil dieses Materials ist die große Beständigkeit seiner physikalischen und elektrischen Eigenschaften auch nach langer Erhitzung auf Temperaturen bis 200°C und mehr, während die mechanische Festigkeit geringer ist. Silikonharze sind auch beständig gegen Beanspruchung durch Korona-

4

5

entladung, Chemikalien, Feuchtigkeit und Kernstrahlung.

An körnigen anorganischen Füllstoffen schließlich werden vorzugsweise verwendet Aluminiumoxyd, gemahlenes Glas, Zirkon, Zirkonoxide, Magnesiumoxyd, Glimmer und Kieselerde. Die bevorzugte Korngröße des Füllmaterials ist 10 bis 20 μ , äquivalent einer Maschengröße von 900. Die Suspensionsbeständigkeit des Füllmaterials hängt ab von seiner Korngröße und -gestalt, seiner Dichte, der Viskosität, der Suspension, und dem pH-Wert des Systems. Die meisten Füllstoffe mit 900 Maschengröße bleiben in Suspension ohne den Zusatz von thixotropem Material. Zur Erzielung einer optimalen Mischbarkeit der vorerwähnten Materialien wird jedoch kolloidal verteilte Kieselsäure, mit organischem Überzug aus Material, im Verhältnis von einem bis drei Gewichtsprozenten des Harzes beim Anmachen der Mischung zugesetzt. Das thixotrope Material vergrößert etwas die Viskosität der Mischung, hält jedoch den Füllstoff in Suspension.

Mineralische Füllstoffe im duroplastischen Kunststoff vermindern im allgemeinen dessen mechanische Festigkeit, die aber vergrößert werden kann durch Zusatz eines Netzmittels, etwa eines Epoxy-Wirkstoffs wie Glycidoxyl-propyl-trimethoxy-Silan. Ein Zusatz von einem bis zwei Gewichtsprozenten des Epoxyharzes verbessert die mechanische Festigkeit mit der Kieselsäure-Füllung über den ohne solche Füllung erzielbaren Wert hinaus.

Die Erfindung möge an Hand der Ausführungsbeispiele weiter erläutert werden:

Beispiel 1

Handelsübliches Kunstharz, ein Diglycidäther-Bisphenol A mit einem Epoxyd-Äquivalent von 175, eine makromolekulare wärmehärtende Verbindung, ein Katalysator, Al_2O_3 -Füllmaterial, 100 bis 120 Gewichtsteile Härtemittel und ein thixotropes Material, ein Gewichtsteil Epoxyharz wurde verwendet zur Herstellung des Imprägnierungsgemischs.

Dieses Kunstharz hat eine große Reinheit, enthält praktisch keine aliphatischen Ketten und sehr wenig Chlor im Glycidiläther. Reinheit und insbesondere der geringe Chlorgehalt mögen wichtig sein für die Strahlungsbeständigkeit, denn bekanntlich neigt das Chlor zur Bildung langlebiger freier Radikale bei Bestrahlung, was zur Verschlechterung der elektrischen Isolationseigenschaften beitragen kann. Das Bindemittel kristallisiert häufig bei Zimmertemperatur und wird flüssig bei Erwärmung auf 60 bis 70°C. Der Katalysator Metaphnylen-Diamin (MPDA) und Methylendianilin (MDA) ist benutzt als Aushärtungsmittel für das genannte Bindematerial im Mischungsverhältnis von etwa 40 bis 60 Gewichtsteilen MPDA zu MDA. 18 bis 19 Gewichtsteile dieses Härtemittels werden auf 100 Teile des vorgenannten Bindematerials gegeben. Die Mischung sollte bereitete werden unter einer Temperatur von 60 bis 65°C. Die aromatischen Amine plastifizieren die Mischung und ermöglichen einen größeren Füllungsanteil. Das Aushärtungsmaterial vermindert die Viskosität der Mischung, verglichen mit derjenigen des Harzes. Eine Tonerdefüllung von 100 Gewichtsprozent des Systems aus Epoxyharz und Härtemittels ergibt eine Viskosität von etwa 850 cP (centipoises) bei 60°C. Der Zusatz von einem Gewichtsteil kolloidaler Kieselsäure zum Epoxysystem vergrößert die Wirksamkeit auf etwa 920 cP. Dieser Kiesel-

6

säurezusatz wird hergestellt in heißen Gas durch Dampf-Hydrolyse aus Silikon. Er wirkt thixotropisch, ebenso verdickend und gelatinierend.

Beispiel 2

Es wird ein Epichlorohydrin-Bisphenol A Epoxy verwendet, ein modifizierter und mit Mineralfüllung versehener Diglycid-Äther vom Bisphenol A mit einem Epoxydäquivalentgewicht von ungefähr 190. Er enthält sehr wenig Chlor in den Seitenketten und ist hitzebeständig bis 175°C. Er wird angemacht mit Tonerdefüllung von 130 bis 140 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Teile des vorerwähnten Materials. Wegen der großen Viskosität des Systems kann das Material benutzt werden als Gießharz oder im vorstehend beschriebenen Naßwickelverfahren. Erwärmung auf 50°C vermindert die Viskosität auf 12000 cP. Bei 60°C ist seine Viskosität noch höher als 8000 cP. Das zugehörige Netzmittel ist Katalysator 11, mit ungefähr 4 Gewichtsteilen vom Harz. Katalysator 11 ist ein aromatisches Amin in eutektischer Mischung mit Metaphylen-Diamin als dem überwiegenden Bestandteil.

Beispiel 3

Glasfaserverstärktes Diglycid-Äther Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent von 175 und BF_3 MEA ungefüllt, und gefüllt mit Al_2O_3 , Maschendichte 900, in Konzentration von 100 bis 120 Gewichtsteilen des Epoxysystems, sowie kolloidale Kieselsäure, ein Gewichtsteil vom Epoxysystem. Die erstere Komponente und die Kieselsäure sind ähnlich derjenigen in Beispiel 1 und werden daher nicht nochmals erläutert.

Der BF_3 -Anteil beträgt 61%. 3 Gewichtsteile BF_3 -MEA wurden auf 100 Teile Epoxyharz DER 332 gegeben. Ein 2stufiger Härtnungsprozeß wurde durchgeführt bei 80°C, während 4 Stunden, nach Härten bei 160°C 12 Stunden lang. BF_3 MEA enthält ein aliphatisches Amin, war jedoch benutzt wegen seiner günstigen übrigen Eigenschaften wie langer Härtezeit von mehreren Tagen bei Zimmertemperatur sowie großer Hitzebeständigkeit von 175 bis 180°C. So kann es benutzt werden mit vielen verschiedenen Epoxys. Es hat auch gute Beständigkeit gegen chemische Aggression, sowie gute elektrische Eigenschaften. Das BF_3 MEA-Epoxyharz härtet durch Zusammenbruch des BF_3 -Komplexes, der bei etwa 80°C einsetzt. Ein verminderter BF_3 -Spiegel von einem Gewichtsprozent des Epoxyharzes kann die Lebensdauer dieses Bindemittels gegenüber Strahlungsbelastung erheblich verlängern, erfordert jedoch mehr Zeit für das Aushärten. Im allgemeinen ist es wünschenswert, den Anteil an Aminen in der Mischung so weit zu begrenzen, daß die gewünschten Aushärtungseigenschaften noch erreicht werden.

Beispiel 4

Glasfaserverstärktes DER 332 LC und Epon-Z, gefüllt mit Al_2O_3 , Maschendichte 900. 100 Teile auf 100 Gewichtsteile des DER 332 LC Härtnungssystems.

Das Material DER 332 LC ist beschrieben im Beispiel 1. Epon-Z ist ein modifiziertes aromatisches Polyamin und enthält annähernd 50 Gewichtsteile des Nachhärtungsmittels MPDA. Das System härtet unter stöchiometrischer Reaktion zwischen dem Amin und dem Epoxyharz, bis alle primären und sekundären Amin-Hydrogene verbraucht sind. Dann hat das Amin noch die Fähigkeit, das Epoxyharz katalytisch zu här-

ten als tertiäres Amin. 17 bis 19 Gewichtsteile von Epon-Z werden auf 100 Teile des DER 332 LC gegeben. Epon-Z ist eine Flüssigkeit und kann Kristalle bilden, während der Lagerung bei Zimmertemperatur, die aber durch leichtes Erwärmen vor der Anwendung verschwinden. DER 332 und Epon-Z haben niedrige Viskosität von weniger als 100 cP bei Gießtemperatur. Epon-Z hat ausgezeichnete chemische Beständigkeit, große Temperaturfestigkeit und bleibt gießfähig 3 Stunden bei 45°C. Kleine Güsse werden vorgehärtet bei 80°C, während 2 Stunden, alsdann ebensolange nachgehärtet bei 150°C. Große Güsse und geschichtete Isolierkörper werden geliert bei Zimmertemperatur und während 12 Stunden gehärtet bei 80 bis 100°C.

Beispiel 5

Glasfaserverstärkte Mischung aus Epon 828 und 1031, gefüllt mit Al_2O_3 , Maschendichte 900, 100 Teile auf 100 Gewichtsteile des Epon 828/1031.

Eine gießfähige Imprägnierung von niedriger Viskosität und guter Verarbeitbarkeit wird erhalten mit einer Mischung aus Epon 1031 und 828 im Verhältnis 1:1. Die Mischung ist temperaturbeständig bis 127°C und hat bei Zimmertemperatur eine Druckfestigkeit von 1450 kg/cm². Epon 1031 ist ein Bisphenol-A-Epoxyharz, ein festes Harz von großer Widerstandsfähigkeit und besteht aus einer Mischung von Isomeren und Homologen. Zum Ausgleich seiner schwierigen Verarbeitbarkeit und hohen Viskosität wird es gemischt mit Epon 828. Dies ist ein hellfarbiges Epichlorohydrin-Bisphenol, A-Type von niedrigem Molekulargewicht. Das aromatische Härtungsmittel zum Epon 1031/828 war eine Mischung aus Nadic-Methylanhydrid (NMA) und Benzyl-Dimethylamin (BDMA). NMA mit einer Konzentration von 80 Gewichtsprozent und BDMA mit einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 Gewichtsteile auf 100 Teile Epon 1031/828 wurden verwendet als Katalysator und Beschleuniger. Gießfähigkeit bei Raumtemperatur 10 bis 12 Stunden. Vorhärtung bei 60°C 2 bis 4 Stunden; Nachhärtung bei 150°C 4 bis 6 Stunden.

Beispiel 6

Glasfaserverstärktes Epichlorohydrin-Bisphenol A und Catalyst 11 (ein aromatisches Amin in eutektischer Mischung mit Metaphylen-Diamin als dem überwiegenden Bestandteil), gefüllt mit Al_2O_3 , Maschenzahl 900, 100 Teile auf 100 Gewichtsteile des vorerwähnten Materials, sowie kolloidale Kieselsäure, ein Gewichtsteil des vorerwähnten Materials eines basischen Harzes. Es wird verwendet in Kombination mit Catalyst 11. 16 bis 18 Teile auf 100 Gewichtsteile des Catalyst werden benutzt mit dem eingangs erwähnten Material. Die Viskosität eines damit gebildeten Systems bei 60°C ist ungefähr 120 cP. Es ist gefüllt mit 100 bis 120 Gewichtsteilen Al_2O_3 und/oder Glaspulver sowie MgO als mineralischem Füllstoff und hat eine Strahlungsbeständigkeit ähnlich dem Epon 828 und Härtungsmittel Epon-Z.

Beispiel 7

Glasfaserverstärktes, hartes Silikonharz und Catalyst Dicumyl-Peroxyd mit einer Füllung aus Zirkonpulver (Zirkonorthosilikat) 100 Teile auf 100 Gewichtsteile des Silikons.

Dieses Silikon hat eine Anzahl von Vorzügen für die Spulenisolation. Bei Zimmertemperaturen ist seine Viskosität 135 cP, abnehmend auf etwa 80 cP bei

60°C. Gefülltes und glasfaserverstärktes Hartsilikon hat eine Druckfestigkeit von etwa 1600 kg/cm². Es wird gemischt mit rekristallisiertem Dicumyl-Peroxyd als Netzmittel. Man nimmt 1,5 Gewichtsteile Härtungsmittel auf 100 Gewichtsteile Hartsilikon und 0,25 Gewichtsteile Beschleuniger N, Dimethyl-p-Toluidin, zu 100 Gewichtsteilen des Hartsilikon. 100 Gewichtsteile Hartsilikon werden gefüllt mit 100 Teilen Zirkonorthosilikat, Korngröße 15 bis 20 μ .

Das Harz und die Füllung können hergerichtet werden mit 100 zu 900 Gewichtsteilen, oder der gewünschte Füllungsteil kann in das Harz gemischt werden. Gießfähigkeit bei 60°C länger als 2 Wochen. Der Härtungsprozeß dauert 6 Stunden bei 150°C, dann 5 Stunden bei 250°C, wobei keine flüchtigen Stoffe austreten.

Beispiel 8

Glasfaserverstärkte und mit Mineralfüllung versehene Mischung aus Diethylen-Nadic-Anhydrid und DER 332 LC.

Ergibt eine gießfähige leicht verarbeitbare Mischung von guter Viskosität mit großer Hitzebeständigkeit sowie ausgezeichneten mechanischen und thermischen Eigenschaften, beim Mischungsverhältnis (Diglycidäther-Bisphenol A) DEN 438/DER 332 (Diethylen-Nadic-Anhydrid) von 1:3 bis 1:4 Gewichtsteilen.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Formung der Spulen nach der Erfindung. Der Spulendraht wird mit dem trocknen Stützgewebe umhüllt und dann imprägniert mit der fertigen Mischung aus organischem und anorganischem Material in geschlossenen Formen oder Halterungen. Oder, nach einem anderen Verfahren, wird die fertige Mischung aus organischem und anorganischem Material der Leiteroberfläche und dem Glasfasergewebe einverleibt, während die Leitungsdrähte umhüllt werden, und anschließend wird das Ganze in geeignete Formen gesetzt und ausgehärtet. Die Formen haben bewegliche Seitenwände, womit ein allseits gleichförmiger Druck auf die Spule ausgeübt werden kann, ein Leckverlust des fließbaren Harzes aber während des Aushärtens vermieden wird. Die Formen und Spulen werden vorgeheizt auf die Imprägnierungstemperatur für das Harz. Der dabei anzuwendende Unterdruck beträgt im allgemeinen weniger als 1 mm Quecksilber. Die besten Ergebnisse mit Epoxyharzen erreicht bei einem Vakuum von 0,4 bis 0,6 mm Hg. Das Harzsystem wird vorgeheizt, um die Viskosität zu vermindern, und es wird gründlich entgast unter Vakuum vor der Imprägnierung. Nach einer anderen Herstellungstechnik, genannt B-Stufenprozeß, werden Isolierbänder erst mit 25 bis 35% Harz beladen und bis zur Weiterverarbeitung kühl gelagert.

Die Imprägnierung von Glasfasergewebe mittlerer Maschendichte unter Vakuum kann Hohlräume belassen, Lufttaschen, und das Füllmittel zurückhalten. Oft wird der Spalt zwischen den Leitern nicht von der Harzmischung ausgefüllt, hauptsächlich wegen der Filterwirkung des Glasfasergewebes, das eine Benetzung der Leiteroberfläche durch das Harz zuläßt, jedoch seine Füllungskomponente zurückhält. Um eine gleichmäßige Imprägnierung zu erreichen, werden die nachfolgend beschriebenen Imprägnierungsverfahren vorgeschlagen.

Verfahren I

Im sogenannten Naßwickelprozeß werden die Leiter zuerst gereinigt, beispielsweise mit einer Mischung von

Azeton und Trichloräthylen, sandgestrahlt, und dann auf etwa 70°C vorgewärmt. Das Gießharz mit seiner Tonerde-Füllung wird entgast, vorzugsweise 15 Minuten unter einem Vakuum von 0,4 bis 0,6 mm Hg. Die Mischung wird auf die Leiteroberfläche gebürstet und gleichzeitig mit Glasfasergewebe von mittlerer oder großer Maschendichte (Type 181) umhüllt. Vorzugsweise wird Al₂O₃ verwendet mit 100 bis 120 Gewichtsteilen auf das Gießharz. In diesem Fall soll die Gießfähigkeit des angewendeten Epoxyharzes verhältnismäßig länger sein, beispielsweise 24 bis 36 Stunden. Dazu wird das Härtemittel BF₃MEA beigegeben. Nach dem Umhüllen wird die Spule auf etwa 60°C unter Vakuum erwärmt, um eine bessere Verteilung des Epoxyharzes zu erreichen. Das Harz sollte dabei nicht härten. Für die Herstellung der Grundisolation wird vorzugsweise Glimmerfließ verwendet in Kombination mit Glasfasergewebe, naß um die Spule gehüllt, mit einer Imprägnierung aus Epoxyharz und Tonerde. Die Spule wird dann vorzugsweise imprägniert mit reinem DER 332 LC und dem Härtemittel MPDA und MDA, sodann in die gewünschte Form während der Härtungsperiode gepreßt. Vor der Imprägnierung wird die Viskosität der Harzmischung bei Imprägnierungstemperatur geprüft, da ein gleichmäßiges Vergießen im allgemeinen erreicht wird, wenn die Imprägnierung durchgeführt wird bei einer Viskosität unter 1500 cP und einer Temperatur von beispielsweise 60°C. Die Epoxymischungen werden im allgemeinen 2stufig gehärtet, Vorhärten 4 bis 6 Stunden bei 60°C und Nachhärten 6 Stunden bei 150°C.

Verfahren 2

Dieses sogenannte Trockenwicklervorverfahren sieht vor, daß die Spulen zuerst mit trockenem Glasfaserband von mittlerer oder großer Maschendichte umhüllt werden. Der umhüllte Leiter wird dann erwärmt auf die Temperatur der Imprägnierungsmischung und in die Form gesetzt. Die Imprägnierung geschieht vorzugsweise in einer geschlossenen Form ohne seitlichen Druck auf die Wendungen und unter Vakuum, vorzugsweise mit einer Mischung aus DER 332 LC und Tonerde 100 Gewichtsteile des Epoxy-Systems, mit dem Härtemittel MPDA/MDA. Nach der Imprägnierung wird durch die Formwände ein Druck auf die Spulenseiten ausgeübt und die Verhärtung durchgeführt. Nach dieser Teilhärtung wird eine Grundisolation (Glimmer mit dichtmaschigem Fiberglasband) auf die Spule gebracht und diese dann unter Vakuum imprägniert mit DER 332 LC sowie dem Härtemittel MPDA und MDA. Härtung 2stufig erst 4 bis 6 Stunden bei 60°C, dann 6 Stunden bei 150°C. Die Spulenoberfläche sollte vor Anbringung der Grundisolation gereinigt werden, um eine gute Haftung zu gewährleisten.

Verfahren 3

Nach diesem sogenannten B-Stufenprozeß wird die Mischung aus organischem Bindemittel und anorganischem Füllstoff bereitet wie vorstehend beschrieben. Dann werden die Bänder oder das Tuch aus Fiberglas beladen mit 25 bis 35% der Harzmischung und danach kühl gelagert bis zur Weiterverarbeitung. Währenddessen werden die Leiter bzw. Spulendrähte gereinigt wie vorstehend beschrieben, und die beladenen Bänder werden um den Leiter gehüllt, entsprechend um die pfannkuchenförmigen Spulen aus einer Serie von Leitern. Polyäthylen-Terephthalat-Harz, das bei der

Härtetemperatur zur Schrumpfung neigt, wird um die Außenseite der Isolierung gehüllt und die Spule zwischen erwärmte Metallplatten gesetzt, so daß diese die vorerwähnten Formen oder Halterungen bilden, unter Vakuum. Die Spule wird in die endgültige Form gepreßt während des Härtevorgangs. Erwärmen und Evakuieren der isolierten Spulen vor dieser Druckanwendung durch die Formwandungen verbessert die Gleichmäßigkeit der Imprägnierung. Im allgemeinen zeigen glasfaserverstärkte Epoxyharze mit Mineralfüllung die größte Strahlungsbeständigkeit, verglichen mit anderen organischen Harzen. Systeme mit dem größten Verhältnis von Epoxyharz zu Härtemittel und reinen aromatischen Aminen als Härtemittel geben die besten Resultate. Ein Überschuß von Epoxyharz stabilisiert das System. Spezifische Epoxysysteme zeigen die besten Resultate mit 100 Teilen DER 332 LC auf 18 Gewichtsteile MDA und MPDA Härter. Dieses System, verstärkt mit Glasfasergewebe mittlerer Maschendichte und gefüllt mit Tonerdepulver, behielt 25 bis 30% seiner ursprünglichen mechanischen Eigenschaften nach Absorbierung einer Strahlungs-dosis von 3 · 10¹⁴ ergs.gr⁻¹. Das Glasfasertuch ist vorzugsweise erwärmt und chemisch behandelt (mit Methacrylat-Chromchlorid (Volan A) oder Silanen), um eine möglichst gute Haftung gegenüber der Epoxyimprägnierung zu erhalten. Wenigstens 20 bis 30% des Isolierkörpervolumens sollten durch Glasfasern ausgefüllt sein.

Bevorzugte Füllstoffe für das organische Harz sind reine Tonerdekörner mit einer Korngröße von maximal 20 µ, die äquivalent in einer Maschenzahl von 900, oder Kieselerde, oder gemahlenes Glas.

Es folgen Mischungsbeispiele für den Isolierkörper:

Leiterisolation	
	Gewichtsteile
Organisches Harz mit Bindemittel ..	23 bis 16
Anorganischer Füllstoff	27 bis 19
Glasfasergewebe	50 bis 65
Grund- oder Hauptisolation	
	Gewichtsteile
Organisches Harz	17 bis 20
Anorganischer Füllstoff	13 bis 15
Glimmerfließ	45
Glasfasergewebe	25 bis 20

Wenn die Verwendung von Glimmer nicht ratsam ist, kann die Grundisolation so ausgeführt sein wie die Leiterisolation. Um möglichst lunkerfreie Güsse zu erreichen, sollte die Viskosität der Mischung aus Epoxyharz, Härtemittel und Füllung 1000 cP nicht überschreiten, bei Imprägnierungstemperatur. Vakuumimprägnierung gibt die besten Resultate in geschlossenen Formen, welche einen gleichförmigen mechanischen Druck auf die Spulenisolierung nach dem Imprägnieren ausüben. Zusätzlich, wenn B-Stufen-Systeme verwendet werden, sollte die Glasfaser beladen werden mit dem Harz und Füllmittel, und vorzugsweise sollte die Spule evakuiert werden nach dem Erwärmen.

DER 332 LC und Härter MPDA/MDA haben eine begrenzte Gießzeit und sind daher geeignet für die Imprägnierung von trockenen Glasfasern unter Vakuum, jedoch nicht so gut geeignet für das Naßumwickeln großer Spulen, wegen des Anwachsens der Viskosität auf etwa 50000 cP bei Zimmertemperatur in etwa 24 Stunden. Wenn eine lange Gießfähigkeit von

11

mehreren Tagen gewünscht und eine geringe Strahlungsbeständigkeit erforderlich ist, werden DER 332 und Härter BF₃MEA benutzt. Die Mischung des Harzes mit Tonerdefüllung und thixotropem Material sollte eingeteilt werden auf eine Viskosität unter 2000 cP bei 60° C.

12

In allen vorerwähnten Fällen ist vorausgesehen, dass die Harzmischung ein Netzmittel enthält, einen Epoxy-Wirkstoff und erforderlichenfalls ein thixotropes Mittel wie kolloidale Kieselerde. Schutz wird nur im Rahmen der Patentrechtung beansprucht.