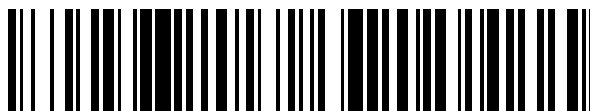


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 652**

51 Int. Cl.:

C08J 5/06 (2006.01)

D21H 13/26 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

H01B 3/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011** **PCT/EP2011/073970**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012** **WO12093048**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011** **E 11810600 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018** **EP 2661457**

54 Título: **Papel aislante eléctrico**

30 Prioridad:

04.01.2011 EP 11150107

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2018

73 Titular/es:

TEIJIN ARAMID B.V. (100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

ROLINK, BEN GERHARDUS ANTONIUS;
VISSER, RICHARD y
DIEDERING, FRANK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Papel aislante eléctrico

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un papel aislante eléctrico, a un conductor aislado que comprende dicho papel, a un transformador, generador o motor eléctrico que comprende dicho conductor aislado, y a un método para preparar dicho papel.

Los papeles de aramida son conocidos en la técnica.

10 El documento WO2005/103376 describe un papel de aramida que es adecuado para estructuras compuestas y que se prepara usando una combinación de pulpa de para-aramida, flóculo y, opcionalmente, un material aglutinante polimérico.

El documento WO2004/031466 describe un laminado de láminas no tejidas de aramida y resina de poliéster que tiene un espesor total de 5 a 25 mils (de 0,13 a 6,4 mm) y con una elongación de rotura de al menos 40% tanto en la dirección transversal como de la máquina y una carga de desgarramiento promedio en exceso de 1,5 libras-fuerza (6,7 newtons) tanto en la dirección transversal como en la de la máquina.

15 El documento US2009/0162605 describe papeles hechos con flóculos que contienen un polímero o copolímero derivado de un monómero seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona y mezclas de los mismos. Dichos papeles tienen supuestamente mayores propiedades de elongación en la rotura y trabajo para romper (resistencia) y exhiben menos contracción a altas temperaturas que los papeles fabricados únicamente con flóculos de poli (metafenilenisofaltamida).

20 El papel aislante eléctrico que comprende la fibra de meta-aramida es conocido en la técnica.

En el documento JP 2006200066 se ha descrito un papel de fibra de poliamida aromática aislante eléctrico. El papel de fibra de poliamida aromática contiene una fibra corta de copoli-para-fenilen-3,4'-oxidifenilen-tereftalamida (Technora®) y un polímero orgánico resistente al calor como componentes principales.

25 En el documento JP 10130496 se ha descrito una lámina que es adecuada como material aislante para su uso en equipos y dispositivos electrónicos, mediante la combinación de fibra de meta-aramida, flóculos de aramida, partículas de mica y partículas inorgánicas térmicamente conductoras de poli(meta-fenilen-isofaltamida) y se prefiere como la aramida.

30 En el documento JP 7032549, se forma un producto laminado de aramida laminando e integrando un papel de aramida que consiste en fibra de meta-aramida y una fibra corta resistente al calor, y una película de tereftalato de polietileno por presurización y unión por calor.

35 En el documento EP 930393, se ha descrito un papel aislante eléctrico compuesto principalmente de una fibra corta de aramida y una fibrilla que consiste en un polímero orgánico de alto peso molecular, que incluye Technora®, en el que la fibra se ablanda y/o se funde parcialmente para permitir que la fibra actúe como aglutinante. Esta referencia también describe en los ejemplos 8 y 10 una lámina de fibra que comprende copoli-para-fenilen-3,4'-oxidifenilen-tereftalamida o fibra cortada de PPTA y lo que se ha denominado "fibrillas" que consisten en una "poliparafenilen-tereftamida". Sin embargo, está claro que lo que se ha llamado "fibrilla" en estos ejemplos debe ser pulpa. Esto es directamente derivable del contenido de agua de equilibrio del 5,4%, que es un valor típico para la pulpa de PPTA, mientras que la fibrilla de PPTA tiene un contenido de agua de equilibrio del 80-90%. Finalmente, en la fecha de presentación, se desconoce la fibrilla de PPTA. La primera publicación de fibrilla de PPTA data del 30 de junio de 40 2005 (documento WO 2005/059247), 8 años después de la fecha de prioridad de esta referencia, en el que se utilizó un nuevo método para permitir por primera vez la producción de fibrilla de para-amida. Esta referencia solo describe el uso de fibra cortada de aramida al 90% y pulpa de para-aramida al 10% (erróneamente llamada fibrilla).

45 En el documento US 2006266486 se describió un papel de aramida electroconductor adecuado para la interferencia de la descarga electrostática y/o el blindaje de la interferencia electromagnética. Estos documentos contienen fibrilla de meta-aramida y relleno conductivo. Tales papeles, debido a que son conductores, no son adecuados para el papel de aislamiento eléctrico.

En el documento US 5126012 se fabricó una lámina de fibrilla-flóculos de alta resistencia de un flóculo que puede ser carbono, aramida o vidrio. Las hojas contienen fibrillas de meta-aramida. Algunos de estos papeles tienen propiedades eléctricas.

50 El documento US 5026456 se refiere a papel calandrado que comprende fibrilla de aramida. El papel no ha sido descrito como aislante eléctrico. Además, no se ha descrito que este papel contenga fibrilla de para-aramida, que era desconocida en ese momento de la presentación (1990) y no se publicó antes que en 2006 en el documento WO 2005/059247, sino solo fibrilla de meta-aramida, es decir poli (meta-fenilen-isofaltamida), como se desprende de la descripción experimental de esta referencia. Esto también queda claro por el hecho de que esta referencia se refiere

a la pulpa de papel de aramida preparada a partir de papel seco que contiene flóculos y fibrillas como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 2.999.788 y 3.756.908, que solo describen ambas la fibra de meta-aramida.

También se conocen los papeles de para-aramida, pero habitualmente estos no contienen fibrilla de para-aramida. En el documento JP 8074195 se ha descrito un papel del tipo para-aramida de alto rendimiento, que comprende la

5 impregnación del papel hecho de poliamida aromática tipo para seleccionada de pulpa, fibra corta y fibra cortada con un aglutinante que consiste en una solución de disolvente de amida polar que contiene un cloruro de metal alcalino o metal alcalinotérreo. El papel de para-aramida obtenido es útil como papel aislante eléctrico.

En los documentos WO 2008/122374 y WO 2005/059247 se han descrito papeles que comprenden fibrilla de para-aramida. Estos documentos contienen grandes cantidades de fibrilla de para-aramida, 50 y 100% respectivamente. Estos papeles no se obtuvieron mediante un proceso de calandrado y los papeles así obtenidos no se describen

10 como aislantes eléctricos. Tampoco se describió que estos papeles pudieran usarse en conductores y/o transformadores. Los papeles que contienen para-aramida no calandrados se han encontrado inadecuados en aplicaciones donde el aislamiento eléctrico es importante (ver la parte experimental).

Otras referencias relacionadas con el papel son los documentos WO 2005/103376, US 2009/162605 y WO 2004/031466, cada una de las cuales solo describe papeles que contienen fibrilla de meta-aramida.

15

En el mercado para el aislamiento eléctrico, existe el deseo de mejorar los papeles aislantes conocidos de Nomex® (meta-aramida). En el presente se ha descubierto que el papel de para-aramida basado en fibrilla de para-aramida es una alternativa a Nomex®. Se demostró además que dicho papel muestra una mejora con respecto a su

20 aislamiento eléctrico y sus propiedades de conductividad térmica en comparación con el papel Nomex®, y tiene una estabilidad dimensional mejorada a temperaturas elevadas por encima de 300°C.

La invención se refiere a un papel aislante eléctrico que comprende 80 - 100% en peso de fibrilla de para-aramida. Es muy posible, y en muchos casos se prefería usar 100% en peso de fibrilla de para-aramida.

El término "para-aramida" significa una aramida que tiene al menos 95%, más preferiblemente exclusivamente (es decir, 100%), enlaces para entre los restos aromáticos. Los copolímeros que tienen también enlaces distintos a para, tales como copoli-parafenilen/3, 4'-oxidifenilen-tereftalamida (Technora®) que contiene aproximadamente 33% de

25 enlaces meta, no están contenidos en la definición de 80-100% en peso de fibrilla de para-aramida. Preferiblemente, la fibrilla es la fibrilla de poli(para-fenilen-tereftalamida) (PPTA).

Si el papel contiene menos del 100% en peso de fibrilla, otros constituyentes, tales como partículas de aramida que incluyen pulpa de aramida, flóculo de aramida, fibra cortada de aramida, fibrilla de aramida, fibrilla de meta-aramida, fibrilla de meta-/para-aramida, también se pueden usar en el papel. Si aún no es 100%, el equilibrio puede hacerse a partir de otros componentes comunes en la fabricación de papel, tales como rellenos que incluyen mica, grafito, arcilla como caolín y bentonita, nanotubos, cargas térmicamente conductoras tales como nitrato de aluminio, óxido de aluminio, nitrato de boro, óxido de magnesio y óxido de zinc, minerales, aglutinantes, fibras, adherentes, adhesivos y similares. El papel puede estar libre de fibra de vidrio. El papel de fibrillas de para-aramida de esta invención puede contener por lo tanto otras partículas de aramida, preferiblemente otras partículas de para-aramida tales como partículas de PPTA, fibrilla de meta-aramida, meta-/para-partículas (tales como Technora®), aditivos comúnmente utilizados en el proceso de fabricación de papel y sus combinaciones. El caolín es un aditivo preferido. Se prefiere adicionalmente introducir caolín en la fibrilla durante el proceso de hilado, por ejemplo, como se ha descrito en el documento WO 2008/122374.

30

El papel de esta invención tiene una densidad aparente de al menos 0,7 g/cm³, preferiblemente 0,9 g/cm³ o más. Se encontró que los papeles con densidades aparentes inferiores a 0,7 g/cm³ tenían una baja resistencia dieléctrica.

40

Las fibrillas son partículas pequeñas, no granulares, fibrosas no rígidas, o similares a una película. Las partículas de fibrillas en forma de película tienen dos de sus tres dimensiones en el orden de micras, y tienen una dimensión inferior a 1 micra. Su pequeñez y flexibilidad les permite depositarse en configuraciones entrelazadas físicamente, tales como las que se encuentran comúnmente en papeles hechos de pulpa de madera. Las fibrillas de meta-aramida se pueden preparar mediante precipitación por cizallamiento de soluciones de polímeros en líquidos de coagulación, como es bien sabido por la patente de EE.UU. No. 2.999.788. En esta invención, solo se usan fibrillas del tipo de tipo película (también denominadas fibrillas de película).

45

También se conocen fibrillas de poliamidas (aramidas) totalmente aromáticas a partir de la patente de EE.UU. No. 3.756.908, que describe un proceso para preparar fibrillas de poli (meta-fenilenisofthalamida) (MPD-I) en la columna 5 líneas 37-54. Antes de su uso en la fabricación de papel o cartón prensado, las fibrillas se pueden refinar para proporcionar propiedades eléctricas mejoradas en los productos fabricados a partir de ellas y también para proporcionar una mejor calidad de las hojas en las máquinas de fabricación de papel.

50

Las fibrillas de para-aramida, como se definen en este documento, no pueden prepararse por estos métodos comunes y se preparan mediante un proceso de centrifugación en chorro desarrollado mucho más tarde, tal como se describe en el documento EP 1694914.

55

- La invención también se refiere a un método para fabricar los papeles aislantes eléctricos anteriores. Se encontró que para obtener propiedades aislantes adecuadas, al menos el 80% del papel debía ser de fibrilla de para-aramida. En la fabricación de papel, se drena una suspensión diluida de fibras en agua a través de un tamiz, de modo que se deposita una maraña de fibrillas entrelazadas al azar. El agua se elimina de esta maraña de fibras al presionar y secar para hacer el papel. Sin embargo, también se encontró que dicho papel solo contenía suficientes propiedades aislantes si el papel, después de la etapa de secado del proceso de fabricación del papel, era calandrado. También se encontró que podría obtenerse una mejora adicional si el calandrado se realizaba a temperaturas elevadas, particularmente a 100°C o más, preferiblemente entre 150°C a 300°C, más preferiblemente entre 180 y 220°C, y lo más preferiblemente entre 180 y 200°C.
- Los papeles conductores eléctricos más adecuados se han fabricado a partir de partículas tipo película de para-aramida con valores de Schopper-Riegler (SR) entre 60 y 85, preferiblemente entre 70 y 80, mientras que su área superficial específica (SSA) preferiblemente debería ser menor de 10 m²/g, más preferiblemente entre 0,5 y 10 m²/g, más preferiblemente entre 1 y 4 m²/g.
- La expresión "carga térmica conductora" se refiere a materiales aislantes térmicamente conductores, que son materiales aislantes eléctricamente y térmicamente conductores, que están diseñados para una amplia variedad de aplicaciones que requieren un alto rendimiento de transferencia de calor y aislamiento eléctrico, para resistir el corte en aplicaciones de montaje de tornillo; estos productos proporcionan un voltaje de ruptura más consistente respecto a otras construcciones de aislamiento. Estos materiales se aplican comúnmente en generadores de energía eléctrica, proveedores de energía de modo de conmutación y amplificadores de señal. Ejemplos de tales materiales se pueden encontrar en el documento US 4.869.954, e incluyen nitruro de aluminio, óxido de aluminio, nitruro de boro, óxido de magnesio y óxido de zinc.
- La expresión "papel aislado eléctrico" se refiere a un papel que tiene una resistencia eléctrica de al menos 10¹³ Ωcm según el método de resistividad volumétrica de ASTM D-257. Preferiblemente, la resistencia es de al menos 10¹⁵ Ωcm.
- Puede ser beneficioso que las propiedades eléctricas del papel sometan a la fibra a fuerzas de cizallamiento, tales como en una mezcladora Waring, antes de usarla en el proceso de fabricación de papel. Se recomienda encarecidamente usar para-aramida solamente, aunque también se pueden usar cantidades menores de Nomex®. La para-aramida es preferiblemente poli (para-fenilen-tereftalamida) (= PPTA).
- Es una práctica común en la fabricación de devanados eléctricos aislados, tales como los utilizados en motores eléctricos o en transformadores de potencia, aislar las respectivas vueltas de los devanados entre sí colocando un material de lámina aislante entre las vueltas de devanados. Tal aislamiento del material laminar se requiere normalmente solo en devanados de alta tensión o devanados que tienen vueltas relativamente grandes que desarrollan inherentemente voltajes relativamente altos entre las vueltas adyacentes del devanado. Los presentes papeles son adecuados para aislar conductores y para fabricar transformadores.
- Parte experimental
- Proceso de fabricación de papel (procedimiento general)
- Todas las recetas de papel se han elaborado en el formador de hojas de prueba Rapid Koethe (RK) según el método ISO 5269-2. El secado se realizó usando el secador RK al vacío a 95°C. El calandrado de los papeles secos se realizó a un control de hueco de 10 μm a 200°C. Para el calandrado se usaron dos rodillos de acero.
- Las mediciones de la resistencia dieléctrica se realizaron en la Universidad Técnica de Delft (Países Bajos) de acuerdo con ASTM D149 97A 920040. El espesor de los papeles se midió de acuerdo con TAPPI 411 om-05 en la posición de la ruptura dieléctrica. Este espesor se usó en el cálculo de la resistencia dieléctrica. Se midieron al menos 5 roturas para cada tipo de papel para dar la resistencia dieléctrica promedio (que se indica en la Tabla).
- La conductividad térmica se midió de acuerdo con ASTM C 1114-98.
- Ejemplos
- Los papeles se prepararon de acuerdo con el método de ISO 5269-2 y a continuación se calandraron de acuerdo con el procedimiento general, a menos que se indique lo contrario. Los ingredientes para fabricar papel fueron 1,6 g de material (basado en el peso seco), dando como resultado láminas de 50 g/m². La mezcla de la fibrilla PPTA y caolín se mezcló antes de usar el procedimiento ISO 5269-2.

Resultados

Entrada	Papel	Resistencia dieléctrica (kV/mm)	Espesor (micras)
1	Fibrilla 100% PPTA	37,1	52
2	Fibrilla 60% PPTA + 40% caolín (Twaron® D8114)	33,5	44
3	Fibrilla 40% PPTA + 60% de caolín (Twaron® D8116)	28,0	41
4	85% Twaron® D8114 + 15% de fibra corta cortada de PPTA	27,7	40
5	70% Twaron® D8114 + 30% de fibra corta cortada de PPTA	27,0	42
6	Fibrilla de 50% PPTA + 50% de fibra corta cortada de PPTA	22,7	54
7	Fibra de 20% PPTA + 30% de fibra corta cortada de PPTA + 50% de pulpa de PPTA (comparación)	19,6	54
8	Fibrilla de meta-aramida 50% + Fibra de meta-aramida corta cortada al 50% (Nomex® 410 (2 mil)) (comparación)	15,8	57
9	Pulpa 100% PPTA (comparación)	17,3	54
10	100% de fibrilla de meta-aramida (comparación)	14,8	70
11	100% de fibrilla de PPTA sin calandrado	9,1	136

Fibrilla PPTA: Twaron® D8016, ex Teijin Aramid, Países Bajos

60% fibrilla PPTA + 40% caolín: Twaron® D8114, ex Teijin Aramid, Países Bajos

5 40% fibrilla PPTA + 60% caolín: Twaron® D8116, ex Teijin Aramid, Países Bajos

Fibra PPTA corta cortada: Twaron® T1000, 6 mm, ex Teijin Aramid, Países Bajos

Pasta PPTA: Twaron® 1094, ex Teijin Aramid, Países Bajos

La fibra de meta-aramida se hizo a partir de poli (meta-fenilen-isoftalamida) como se describe en la patente de EE.UU. No. 3.756.908.

10 Conductividad de calor

Se realizó un experimento para medir la conductividad térmica (medida según ASTM C 1114-98) en la que se comparó el papel de fibrillas de para-aramida con papel Nomex 410 (fibrillas de meta-aramida):

Papel	Espesor* (µm)	Densidad (g/cm ³)	Conductividad térmica (mW/mK)
Fibra de meta-aramida 50% + Fibra de meta-aramida corta cortada al 50% (Nomex 410®)	776	1,1	161
Fibrilla de para-aramida 50% + fibra de para-aramida corta cortada al 50%	518	1,1	205

* La conductividad térmica es independiente del grosor del papel.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un papel aislante eléctrico con una densidad aparente de al menos $0,7 \text{ g/cm}^3$, que comprende 80-100% en peso de partículas de fibrillas en forma de película de aramida, en el que el papel que se obtiene en un aparato de fabricación de papel después del secado se calandra, caracterizado porque las partículas de fibrillas tipo película de aramida son partículas de fibrillas tipo película de para-aramida en las que la para-aramida tiene al menos un 95% de enlaces para entre los restos aromáticos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el calandrado se realiza a 100°C o más.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el calandrado se realiza entre 150°C y 300°C .
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el calandrado se realiza entre 180°C y 200°C .
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque las partículas de fibrillas tienen un valor de Schopper-Riegler (SR) entre 60 y 85, preferiblemente entre 70 y 80.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque las partículas de fibrillas tienen áreas superficiales específicas (SSA) menores que $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
7. Un papel aislante eléctrico que comprende 80-100% en peso de partículas de fibrillas en forma de película de aramida, caracterizado porque las partículas de fibrillas en forma de película de aramida son partículas de fibrillas tipo película de para-aramida en las que la para-aramida tiene al menos un 95% de enlaces para entre los restos aromáticos, obtenidos por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
8. El papel aislante eléctrico de la reivindicación 7, caracterizado porque comprende además al menos uno de pulpa de aramida, flóculo de aramida, fibra cortada de aramida, fibrilla de aramida, fibrilla de meta-aramida, fibrilla de meta-/para-aramida, cargas, rellenos termoconductores y, opcionalmente, aditivos comunes del papel.
9. El papel de la reivindicación 8, caracterizado porque la pulpa de aramida, flóculo de aramida, fibra cortada de aramida y fibrilla de aramida es pulpa de para-aramida, flóculo, fibra cortada o fibrilla.
10. El papel de la reivindicación 8, caracterizado porque la para-aramida es poli (para-fenilen-tereftalamida).
11. El papel de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque las partículas de fibrillas tipo película de para-aramida son partículas de fibrillas de poli (para-fenilen-tereftalamida).
12. Un conductor aislado caracterizado porque comprende el papel de una cualquiera de las reivindicaciones 7-11.
13. Un transformador, generador o motor eléctrico caracterizado porque comprende el conductor aislado de la reivindicación 12.