

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 976**

51 Int. Cl.:

H01B 3/52 (2006.01)

D21H 13/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2013 E 18163015 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3373309**

54 Título: **Papel aislante eléctrico**

30 Prioridad:

23.11.2012 EP 12193957

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

21.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLINK, BEN;
VISSER, RICHARD y
DIEDERING, FRANK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 783 976 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

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

El documento WO2012/093048 describe un papel aislante eléctrico que comprende 40-100% en peso de una fibra de para-aramida, y hasta 60% en peso de al menos uno de pulpa de aramida, flóculo de aramida, fibra cortada de aramida, fibrilla de aramida, meta-aramida fibrilar, meta-/para-aramida fibrilar, rellenos conductivos térmicos y aditivos de papel comunes tales como caolín, aglutinantes, fibras, adherentes y adhesivos. El papel se puede utilizar en conductores aislantes y transformadores, generadores y motores eléctricos hechos de los mismos. Los papeles descritos en los ejemplos de la presente solicitud muestran una resistencia dieléctrica alta. Sin embargo, la resistencia dieléctrica es solo uno de los parámetros que un papel-AE de alta calidad debería satisfacer. Más específicamente, papel AE debería combinar una alta resistencia dieléctrica con un alto índice de tensión, que se puede expresar como el producto de la fuerza dieléctrica y el índice de tracción. Además, la facilidad de fabricación del papel es también una característica importante, y especialmente los papeles con altos contenidos de fibrillas pueden ser difíciles de fabricar.

Por lo tanto hay una necesidad de papel AE con propiedades mejoradas y mayor facilidad de fabricación. La presente invención proporciona dicho papel. Otras ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la memoria descriptiva adicional.

La presente invención se refiere a un papel aislante eléctrico que comprende

40-80% en peso de fibrilla de aramida,

10-50% en peso de pulpa de aramida, y

10-50% en peso de corte corto de aramida,

Siendo la pulpa de aramida una pulpa de para-aramida con una longitud de 0,5-6 mm y un Schopper Riegler de 15-85.

Se ha comprobado que un papel que cumple los requisitos anteriores muestra un valor incrementado para el producto de la resistencia dieléctrica (expresada en kV/mm) y el índice de tracción (expresado en Nm/g), en comparación con los sistemas que comprenden solo dos de los componentes citados, o menos del 40% en peso de fibrilla de aramida. Un papel que comprende 100% de fibrilla de aramida muestra un valor más elevado que el producto de la resistencia dieléctrica (expresada en kV/mm) y el índice de tracción (expresado en Nm/g) que los papeles según la invención, pero este papel puede ser menos atractivo debido a su dificultad de fabricar. Además, la resistencia al desgarro de todas las fibrillas de papel puede ser insuficiente para ciertas aplicaciones.

Se observa que el documento de EE.UU. 5.026.456 describe un papel de alta porosidad que comprende 10-40% en peso de fibrilla de aramida, 5-30% en peso de flóculo resistente a alta temperatura y 30-85% en peso de pulpa de papel de aramida. La pulpa de papel de aramida es pulpa obtenida de papel de aramida seco que comprende flóculo y fibrilla, por ejemplo, mediante refinado en húmedo. La fibra de aramida, el flóculo y la pulpa se obtienen todos de meta-aramida. Será evidente para la persona experta que los papeles de alta porosidad no son adecuados para usar como papel aislante eléctrico, ya que una alta porosidad va acompañada de una baja resistencia eléctrica.

En el contexto de la presente memoria descriptiva aramida se refiere a una poliamida aromática que es un polímero de condensación de diamina aromática y haluro de ácido dicarboxílico aromático. Las aramiditas pueden existir en forma meta- y para-, ambas se pueden usar en la presente invención. El uso de aramida en el que al menos 85% de los enlaces entre los restos aromáticos son enlaces para-aramida se considera preferido. Como miembros típicos de este grupo se mencionan poli (parafenileno tereftalamida), poli (tereftalamida de 4,4'-benzanilida), poli (amida de ácido parafenileno-4,4'-bifenilendicarboxílico) y poli (amida de ácido parafenileno-2,6-naftalenodicarboxílico) o copoli (parafenileno / 3,4'-dioxidifenilén-tereftalamida). El uso de aramida en el que al menos el 90%, más en particular al menos el 95% de los enlaces entre los restos aromáticos son enlaces para-aramida es considerado preferido. El uso de poli (parafenileno tereftalamida), también indicado como PPTA es particularmente preferido. Esto se aplica a todos los componentes de aramida presentes en el papel según la invención.

El papel según la invención comprende fibrilla de aramida. Las fibrillas de aramida son conocidas en la técnica. Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término fibrilla de aramida se refiere a partículas de tipo película pequeñas, no granulares, no rígidas. Las partículas de fibrillas en forma de película tienen dos de sus tres dimensiones en el orden de micrómetros, y tienen una dimensión de menos de 1 micra. En una realización, las fibrillas usadas en la presente invención tienen una longitud media en el intervalo de 0,2-2 mm, y un ancho medio en el intervalo de 10-500 micrómetros, y un espesor medio en el intervalo de 0,001-1 micrómetros.

En una realización, la fibrilla de aramida comprende menos de 40%, preferiblemente menos de 30%, de finos, en donde los finos se definen como partículas que tienen una longitud ponderada (LL) de menos de 250 micrómetros.

5 Las fibrillas de meta-aramida se pueden preparar mediante precipitación por cizallamiento de disoluciones de polímeros en líquidos de coagulación, como es bien sabido por la patente de EE.UU. n° 2.999.788. Las fibrillas de poliamidas totalmente aromáticas (aramidas) también son conocidas por la patente de EE.UU. n° 3.756.908, que describe un proceso para preparar fibrillas de poli (meta-fenilenisofotlamida) (MPD-I). Las fibrillas de para-aramida se elaboran a través de procesos de alto cizallamiento desarrollados mucho más tarde, tal como por ejemplo se describe en el documento WO2005/059247, que también se denominan fibrillas a reacción por chorro.

10 Se prefiere que la fibrilla de aramida sea fibrilla para-aramida. Los papeles más adecuados se han fabricado a partir de fibrilla para-aramida con un grado de Schopper-Riegler (SR) entre 50 y 90, preferiblemente entre 75 y 85. Estas fibrillas preferiblemente tienen una superficie específica (SSA) de menos de 10 m²/g, más preferiblemente entre 0,5 y 10 m²/g, lo más preferiblemente entre 1 y 4 m²/g.

15 En una realización, las fibrillas se usan con un LL_{0,25} de al menos 0,3 mm, en particular de al menos 0,5 mm, más en particular al menos 0,7 mm. En una realización, el LL_{0,25} es como mucho 2 mm, más en particular como máximo 1,5 mm, aún más en particular como máximo 1,2 mm. LL_{0,25} indica la longitud ponderada de longitud de las partículas de fibrillas en el que las partículas con una longitud inferior a 0,25 mm no se tienen en cuenta.

El papel según la invención comprende pulpa de aramida. La pulpa de aramida es bien conocida en la técnica. La pulpa es pulpa de para-aramida.

20 La pulpa de aramida puede derivar de fibrillas de aramida que se cortan a una longitud de, por ejemplo, 0,5-6 mm, y luego se someten a una etapa de fibrilación, donde las fibras se separan para formar las fibrillas, estén o no unidas a un tallo más grueso. La pulpa de este tipo se puede caracterizar por una longitud de, por ejemplo, 0,5-6 mm, y un Schopper-Riegler de 15-85. En algunas realizaciones, la pulpa puede tener un área superficial de 4-20 m²/g.

25 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término pulpa también abarca fibrillas, es decir, "pulpa" que contiene predominantemente la parte fibrilada y poco o ningún tallo de fibra. Esta pulpa, que a veces también se indica como fibrillas de aramida, se puede, por ejemplo, obtener por centrifugación directa de la disolución, p.ej. como se describe en el documento WO2004/099476. En una realización, la pulpa tiene una irregularidad estructural expresada como la diferencia en CSF (Canadian Standard Freeness) de pulpa seca y pulpa seca de al menos 100, preferiblemente de al menos 150. En una realización se usan fibrillas que tienen en la fase húmeda un valor de Canadian Standard Freeness (CSF) inferior a 300 ml y después del secado una superficie específica (SSA) inferior a 7 m²/g, y preferiblemente un peso ponderado para partículas que tienen una longitud > 250 micrómetros (WL 0,25) de menos de 1,2 mm, más preferiblemente menos de 1,0 mm. Las fibrillas adecuadas y su método de preparación se describen, por ejemplo, en el documento WO2005/059211.

35 El papel según la invención comprende corte corto de aramida. En una realización se usa corte corto de aramida, que en la presente invención son fibras de aramida cortadas a una longitud de, por ejemplo, 0,5-15 mm, en particular una longitud de 2 a 10 mm, más en particular 3-8 mm. El corte corto de aramida preferiblemente es corte corto de para-aramida.

40 El papel según la invención comprende 40-80% en peso de una fibrilla de aramida, 10-50% en peso de pulpa de aramida y 10-50% en peso de corte corto de aramida. Se ha comprobado que es la presencia de los tres componentes lo que produce un papel con buenas propiedades, como se evidencia por un valor aumentado para el producto de la resistencia dieléctrica (expresada en kV/mm) y el índice de tracción (expresado en Nm/g).

45 En una realización, el papel comprende como máximo 70% en peso de fibrilla, o incluso como máximo 60% en peso de fibrilla, por un lado para permitir la presencia de una cantidad mayor de otros componentes, y por otro lado para aumentar la capacidad de fabricación del papel. La presencia de una gran cantidad de fibrilla está asociada con una velocidad de fabricación inferior, porque la eliminación de agua del papel que contiene fibrilla durante la fabricación es difícil. Además, la resistencia al desgarrar del papel que contiene una cantidad muy alta de fibrilla puede ser insuficiente.

50 En una realización, el papel contiene al menos 15% en peso de aramida de corte corto, más en particular al menos 20% en peso, porque esto hace que un papel tenga resistencia incrementada. Se puede preferir que el papel contenga como máximo 40% en peso de corte corto. Si la cantidad de cortes cortos es demasiado alta, las propiedades aislantes se pueden ver afectadas negativamente. Si la cantidad de cortes cortos es demasiado baja, las propiedades de la invención no se obtendrán.

55 En una realización, el papel contiene al menos 15% en peso de pulpa. Se puede preferir que el papel contenga como máximo 40% en peso de pulpa, más en particular como máximo 30% en peso de pulpa. Si la cantidad de pulpa es demasiado alta, las propiedades aislantes se pueden ver afectadas negativamente. Si la cantidad de pulpa es demasiado baja, no se obtendrán las propiedades de la invención.

En una realización, el papel comprende 40-60% en peso de fibrilla de aramida como se describió anteriormente, 20-40% en peso de corte corto de para-aramida como se describió anteriormente, y 15-30% en peso de pulpa de para-aramida como se describió anteriormente.

5 Si se desea, el papel puede comprender uno o más componentes comunes de fabricación de papel, tales como rellenos que incluyen mica, arcilla como caolín y bentonita, rellenos aislantes eléctricos térmicamente conductores, minerales, aislantes, fibras, adherentes, adhesivos y similares. Se puede preferir que el papel contenga caolín como aditivo. Se prefiere adicionalmente introducir caolín en el papel por medio de la fibrilla, por ejemplo, usando fibrillas que contienen caolín fabricadas incorporando caolín en la fibrilla durante el proceso de centrifugación, por ejemplo como se ha descrito en el documento WO 2008/122374.

10 Los materiales de relleno aislantes eléctricamente térmicamente conductores son conocidos en la técnica. 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 de EE.UU. nº 4.869.954, e incluyen nitruro de aluminio, óxido de aluminio, nitruro de boro, óxido de magnesio y óxido de zinc.

15 En una realización, el papel de esta invención tiene una densidad aparente de al menos 0,7 g/cm³, preferiblemente 0,9 g/cm³ o superior. Se encontró que los papeles con densidades aparentes inferiores a 0,7 g/cm³ tienen menor resistencia dieléctrica. Como máximo, se puede mencionar un valor de 1,4 g/cm³.

En una realización, el papel de acuerdo con la invención 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.

20 En una realización, el papel según la invención tiene un gramaje en el intervalo de 20 a 1.000 g/m², más en particular en el intervalo de 30 a 300 g/m².

En una realización, el papel según la invención tiene un grosor en el intervalo de 20 micrómetros a 1 mm, más en particular en el intervalo de 30 a 300 micrómetros.

25 La invención también se refiere a un método para fabricar los papeles aislantes eléctricos anteriores. En el proceso según la invención, se prepara una suspensión, generalmente una suspensión acuosa, que comprende fibrilla de aramida, pulpa y corte corto tal como se describió anteriormente. La suspensión se aplica sobre una pantalla porosa, de modo que se establece una estera de material entrelazado aleatoriamente en la pantalla. El agua se elimina de esta estera, por ejemplo, presionando y/o aplicando vacío, seguido de secado para hacer papel. Parece que se pueden obtener papeles con propiedades mejoradas si el papel seco se somete a una etapa de calandrado. Las etapas de calandrado son conocidos en la técnica. Por lo general, implican pasar el papel a través de un conjunto de rodillos.

30 También se encontró que se podría obtener una mejora adicional si el calandrado se realizó a temperatura elevada, 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.

Puede ser beneficioso para las propiedades eléctricas del papel para someter a la fibrilla a fuerzas de corte, como en una batidora Waring, antes de usarlo en el proceso de fabricación de papel.

35 Es una práctica común en la fabricación de bobinas eléctricas aisladas, tales como las utilizadas en motores eléctricos o en transformadores de potencia, aislar las respectivas vueltas de las bobinas entre sí colocando material de lámina aislante entre las vueltas de las bobinas. Tal aislamiento de material de lámina normalmente solo se requiere en bobinas de alto voltaje o bobinados de tensión que tienen giros relativamente grandes que desarrollan inherentemente tensiones relativamente altas entre las vueltas adyacentes de la bobina. Estos papeles son adecuados para

40 conductores aislantes y para hacer transformadores, generadores y motores eléctricos. La presente invención por lo tanto también se refiere al uso del papel según la invención en conductores aislados, y al uso de tales conductores aislados en transformadores, generadores y motores eléctricos. La presente invención también se refiere a un conductor aislante que comprende el papel según se describe en la presente memoria o como se obtiene por el método de fabricación descrito en la presente memoria, y a un transformador, generador o motor eléctrico que comprende

45 dicho conductor aislante.

En una realización, el papel según la invención se usa en equipamiento eléctrico rotatorio, por ejemplo, cable conductor, muelle, ranura, fase, cuña y extremo aislante. En otra realización, el papel según la invención se usa en transformadores de cambio, capa, barrera y tapas aislantes.

50 Se hace notar que las realizaciones del papel descrito en la presente memoria se pueden combinar con otras cualesquiera de las maneras que son claras para las personas expertas. Todas las realizaciones y propiedades descritas para el papel también son aplicables al método para fabricar el papel, individualmente o en combinación. Todas las realizaciones y propiedades descritas para el papel también son aplicables al uso del mismo en cualquier aplicación, individualmente o en combinación.

Parte experimental.

55 Proceso de fabricación de papel (procedimiento general).

ES 2 783 976 T3

Todas las fórmulas de papel se han elaborado según el antiguo manual Rapid Koethe (RK) según el método de 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 10 µm de control de ajuste a 200°C. Para calandrar se usaron dos rodillos de acero.

- 5 Las mediciones de la resistencia dieléctrica se realizaron según ASTM D149 97A 920040. El espesor de los papeles se midió según TAPPI 411 om-05 en la posición de la ruptura dieléctrica. Este grosor fue utilizado en el cálculo de la fuerza dieléctrica. Se midieron al menos 5 roturas de cada tipo de papel para dar la resistencia dieléctrica media (que se indica en la tabla). El índice de tracción (TI) y el alargamiento a la rotura (EAB) se determinaron según ISO 1924-2. Gurley se determinó según ISO5636-5.

Los materiales de inicio fueron los siguientes:

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

Fibra PPTA de corte corto: Twaron® T1000, 6 mm, ex Teijin Aramid, Países Bajos.

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

Ejemplos.

- 15 Se fabricaron los papeles según el método de ISO 5269-2 y a continuación se calandrarón según el procedimiento general, a menos que se indique lo contrario. Los ingredientes para fabricar papel ascendieron a 1,6 g de material (en base a peso seco), lo que resultó en hojas de 50 g/m². Las composiciones, gramaje y grosor de los diversos papeles se presentan en la tabla 1 a continuación. El ejemplo 1 es un papel según la invención. Los papeles de A a E son comparativos.

Tabla 1: Composición

| Ej | Fibrillas | Corte corto | Pulpa | Gramaje | Espesor |
|------|-----------|-------------|-------|---------------------|---------|
| | [%] | [%] | [%] | [g/m ²] | [µm] |
| Ej 1 | 50 | 30 | 20 | 50 | 49,5 |
| A | 20 | 30 | 50 | 50 | 52,3 |
| B | 50 | 50 | | 50 | 55,0 |
| C | 100 | | | 50 | 48,7 |
| D | 50 | | 50 | 50 | 49,0 |
| E | | 50 | 50 | 50 | 55,6 |

20

Se determinaron diversas propiedades de estos papeles, y los resultados de los mismos se presentan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Resultados

| Ej | Resistencia dieléctrica | TI | EAB | Gurley | TI*DiS |
|------|-------------------------|--------|-----|-----------|--------|
| | [kV/mm] | [Nm/g] | [%] | [Gs] | |
| Ej 1 | 36,2 | 50,6 | 1,5 | 91.400 | 1.832 |
| A | 19,6 | 37,8 | 1,1 | 1.230 | 741 |
| B | 23,4 | 54,4 | 1,9 | 7.150 | 1.273 |
| C | 67,1 | 69,5 | 3,2 | 1.986.096 | 4.663 |
| D | 44,3 | 31,2 | 2,2 | 30.000 | 1.382 |
| E | 12,0 | 6,5 | 0,7 | 12 | 78 |

A partir de los resultados en la tabla 2 se puede ver que el papel del ejemplo 1, que es según la invención, muestra un alto valor del producto del índice de tracción y la resistencia dieléctrica, lo que lo hace muy útil en diversas aplicaciones. El papel que contiene fibrillas solo tiene un valor muy alto para este parámetro, pero la eliminación de agua durante la fabricación fue difícil, y la resistencia al desgarro fue baja.

REIVINDICACIONES

1. Un papel aislante eléctrico que comprende:
 - 40-80% en peso de fibrilla de aramida,
 - 10-50% en peso de pulpa de aramida, y
- 5 10-50% en peso de corte corto de aramida,
 - siendo la pulpa de aramida una pulpa de para-aramida con una longitud de 0,5-6 mm y un Schopper Riegler de 15-85, y en el que la fibrilla de aramida tiene un grado de Schopper-Riegler (SR) entre 50 y 90 y/o una superficie específica (SSA) inferior a 10m²/g.
- 10 2. Papel según la reivindicación 1, en el que la fibrilla es fibrilla de para-aramida, y/o el corte corto es un corte corto de para-aramida, preferiblemente la fibrilla es fibrilla de para-aramida, y el corte corto es un corte corto de para-aramida.
3. Papel según la reivindicación 1 o 2, en el que la fibrilla de aramida tiene un grado de Schopper-Riegler (SR) entre 75 y 85, y/o una superficie específica (SSA) de entre 0,5 y 10 m²/g, más preferiblemente entre 1 y 4 m²/g.
4. Papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el papel comprende como máximo 70% en peso de fibrilla, o incluso como máximo 60% en peso de fibrilla.
- 15 5. Papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el papel contiene al menos 15% en peso de corte corto de aramida, más en particular al menos 20% en peso, y/o como máximo 40% en peso de corte corto.
6. Papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde que el papel contiene al menos 15% en peso de pulpa y/o como máximo 40% en peso de pulpa, más en particular como máximo 30% en peso de pulpa.
- 20 7. Papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una densidad aparente de al menos 0,7 g/cm³, preferiblemente 0,9 g/cm³ o superior.
8. Papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia eléctrica de al menos 10¹³ Ωcm según el método de resistividad volumétrica de ASTM D-257, preferiblemente al menos 10¹⁵ Ωcm.
9. Método para fabricar un papel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de
 - 25 -preparar una suspensión que comprende fibrilla de aramida, pulpa de aramida y corte corto de aramida,
 - aplicar la suspensión sobre una pantalla porosa, de modo que se deposite una estera de material entrelazado aleatoriamente en la pantalla,
 - eliminar el agua de la estera presionando y/o aplicando un vacío,
 - someter la estera de la que se extrae el agua a una etapa de secado.
- 30 10. Método según la reivindicación 9, donde el papel seco se somete a una etapa de calandrado, preferiblemente una etapa de calandrado a temperatura elevada.
11. Método según la reivindicación 10, donde el calandrado se realiza 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.
- 35 12. Uso del papel según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, o el papel fabricado según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11 en conductores aislantes.
13. Uso del conductor aislante de la reivindicación 12 en un transformador, generador o motor eléctrico.
14. Conductor aislante que comprende el papel según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, o el papel fabricado según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11.
15. Transformador, generador o motor eléctrico que comprende el conductor aislante de la reivindicación 14.