



195437

195437

17 NOV 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en East Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR UNA RESINA TERMOENDURECIBLE".-

Este invento se refiere a copolímeros termoendurecibles y productos obtenidos de los mismos, y en particular a un aislamiento de mica, es decir, a materiales electricamente aislantes que comprenden escamas de mica ligadas con los copolímeros.-

5



195437

La goma laca se ha usado extensamente en la preparación de aislamientos de mica. La goma laca, disuelta en un disolvente tal como el alcohol, es aplicada a escamas de mica y, después de eliminar el disolvente, las escamas de mica y la goma laca aplicada se calientan y comprimen para producir una lámina de mica aglutinada. Puede apilarse una pluralidad de tales láminas para producir un miembro relativamente grueso que es comprimido a una temperatura elevada durante un corto período de tiempo para producir un laminado duro y duradero. El laminado de mica puede molerse o desmenuzarse a un greso predeterminado, y calentarse de nuevo para ablandar la goma laca, después de lo cual es colocado en una matriz formadora de modo que el laminado de mica puede recibir la forma de la matriz. Después de enfriarse bajo presión, el miembro de mica aglutinada por goma laca se emplea para aislamiento eléctrico. Este proceso ha sido empleado para producir anillos en V y miembros similares.-

Sin embargo, la goma laca no se endurece por completo al calor y, en ciertas condiciones de temperatura y presión en el servicio, las escamas de mica se deslizan a menudo, o son expulsadas, especialmente cuando existen gruesas capas de goma laca debido a una distribución no uniforme en los laminados. Un detalle adicional indeseable en el uso de la goma laca es su variabilidad ya que es un producto natural y muchas veces el tratamiento de la goma laca debe alterarse de entrega a entrega de acuerdo con las características particulares del lote de goma laca que se está manejando.-



195437

El objeto principal de este invento es el de crear un adhesivo o agente aglutinante resinoso sintético para escamas de mica, que pueda aplicarse en una forma similar a la goma laca, pero que se endurezca completamente al calor después de ser calentado a una temperatura elevada.-

El invento resultará evidente por la siguiente descripción detallada de diversas realizaciones del mismo, que se dan a modo de ejemplo con referencia al dibujo anejo.-

La figura 1 es una vista en alzado, parcialmente en sección, de aparatos para producir hojas de mica;

la figura 2 es una sección vertical fragmentaria a través de una prensa en caliente;

la figura 3 es una vista en perspectiva de un laminado de mica parcialmente curado;

la figura 4 es una vista en alzado de un molino;

La figura 5 es una vista en planta de un anillo punzonado;

la figura 6 es una vista en corte vertical fragmentaria a través de una prensa en caliente;

la figura 7 es una vista en planta parcialmente arrancada de un anillo en V de mica.-

De acuerdo con este invento, se produce un copolímero resinoso que tiene un estado inicial potencialmente reactivo, soluble en disolventes, tal que el copolímero pueda ser calentado a temperatura de hasta 1300 C., y mayores durante cortos períodos de tiempo sin hacer que la resina se endurezca al calor. A continuación, el copolímero puede ser poli-

17NO



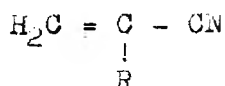
195437

merizado a la forma de una resina plenamente endurecida por el calor, in-soluble en disolventes, y resistentes al flujo cuando es calentada. Otras propiedades de las composiciones se describirá en lo que sigue. El copolímero resinoso tiene una notable adherencia para la mica.-

El copolímero del presente invento se produce sometiendo a reflujo en un disolvente orgánico con un punto de ebullición desde 50 a 130° C., una mezcla de lo siguiente:

a) de 1 a 4 moles de un nitrilo con la fórmula

10



donde R es un radical monovalente seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, metilo, etilo, propilo y cloro.-

15

b) de 2 a 4 moles de al menos un compuesto vinil arílico con la fórmula



20

donde R¹ es un radical monovalente sustituido seleccionado del grupo consistente en cloro, flúor y metilo, x es un número desde 1 hasta 3, y R² representa un radical seleccionado de un grupo consistente en hidrógeno y metilo.

25

c) de 0,75 a 2 moles de al menos un compuesto ácido seleccionado del grupo consistente en ácidos etileno alfa-beta dicarboxílicos y sus anhídridos, y

d) de 0,5 a 3 moles de ester disílico de un ácido orgánico dicarboxílico.-



17 NOV 1950

195437

La mezcla es sometida a reflujo en presencia de desde 0,5% a 5%, referido al peso de los reactivos, de un catalizador de peróxido. Catalizadores de peróxido adecuados son el peróxido de benzoílo, el peróxido de butilo terc., el hidropéroxido de cumeno, el 2,2-bis(peróxido de butilo terc.)-butano, el peróxido de dibutilo terc., el perbenzoato de butilo terc., el difterftalato de dibutilo terc., y el hidropéroxido de butilo terc. El reflujo de los reactivos se lleva a cabo durante un período de tiempo correspondiente a 5 horas para una temperatura de reflujo de desde 70 a 110° C., y con 1/3 a 4/5 en peso del catalizador. Para otras temperaturas y otras cantidades de catalizador, el tiempo de reflujo es mayor o menor en proporción inversa al cambio desde esta escala de temperaturas y esta gama de cantidad de catalizador. En cualquier caso, el reflujo se realiza solamente hasta un momento antes de producir una resina insoluble. Si el reflujo se termina después de solamente un corto tiempo de reflujo, únicamente una pequeña cantidad del copolímero se habrá formado y el resto de los reactivos se perderá en el tratamiento subsiguiente.-

Pueden emplearse numerosas disolventes orgánicos relativamente no reactivos en la reacción para llevar a cabo el reflujo. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son los esterés, tales como el acetato de etilo y el 2-butoxi etanol, y las cetonas, tales como la metil-etil-cetona, la acetona y la dietil cetona. Una parte de tales disolventes pueden ser hidrocarburos alifáticos tales como naftas. La proporción de



1950

195437

de los reactivos al disolvente puede variarse en la gama de desde 20 a 90% en peso del disolvente, siendo el resto los reactivos y el catalizador.-

5 Se han asegurado resultados particularmente buenos empleando como nitrilo (a), acrilonitrilo, que, sin embargo, puede ser sustituido en todo o en parte por metilacrilonitrilo, etilacrilonitrilo, propilacrilonitrilo, y cloracrilonitrilo. El monoestirolo ha sido un compuesto vinil arílico (b) particularmente adecuado; sin embargo, diversos estiroles sustituidos en el núcleo con de 1 a 3 átomos de hidrógeno sustituidos por 10 cloro, fluor o radicales metílicos dan buenos resultados y pueden sustituir en todo o en parte al monoestirolo. Así, pueden emplearse el 2,4-dicloroestirolo, el 2,5-difluoroestirolo, y el parametilestirolo. El alfa metilestirolo y el alfa metilparametilestirolo son ejemplos de otros compuestos vinil arílicos adecuados para la práctica del invento. Ejemplos de ácidos etilénicos dicarboxílicos adecuados y sus anhídridos son el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido citracónico, el ácido cloromaleico, y el anhídrido metilmaleico. Esteres dialílicos 15 adecuados son el ftalato dialílico, el succinato dialílico, el oxalato dialílico, el adipato dialílico, el maleato dialílico y el sebacato dialílico, y pueden emplearse mezclas de los mismos.- 20

25 Para aglutinar mica, se preparó un copolímero especialmente adecuado sometiendo a reflujo una mezcla de (a) de 25 a 35 partes en peso de monoestirolo; (b) de 10 a 20 partes en peso de acrilonitrilo; (c) de 10 a 20 partes en peso de anhídrido maleico, y (d) de 45 a 35 partes en peso de ftalato



17
1 5437

distillico, siendo el total 100 partes y empleando como catalizador de 2 a 4 partes de un catalizador de peróxido. Los ejemplos siguientes ilustran la preparación del copolímero resinoso soluble en disolventes.

5
EJEMPLO I.

Se introdujo lo siguiente en un recipiente de reacción, siendo todas las partes en peso:

	Monoestírol	30 partes
	Acrilonitrilo	15 "
10	Anhidrido maleico	15 "
	Ftalato dialílico	40 "

Se añadieron 150 partes de metil etil cetona al recipiente de reacción y, finalmente, 3 partes de peróxido de benzoilo. La mezcla se sometió a reflujo durante 5 horas hasta un estado poco anterior a la producción de una resina insoluble. La solución resinosa resultante pudo aplicarse a escamas de mica en el aparato representado en la figura 1 del dibujo.-

20 La figura 1 es una vista esquemática de una máquina convencional formadora de hojas de mica. La máquina comprende una correa sin fin 10 montada para rotación en torno de poleas accionadas 12 y 14. Una tolva 16 está dispuesta en la extremidad de la correa junto a la polea 12 para aplicar sobre la misma escamas de mica 18 en forma de delgada capa uniforme
25 20. La capa 20 de escamas de mica es movida por la correa 10 por debajo de una tolva 22 que contiene la solución 24 del pro-



1954

ducto de reacción copolímero. Una delgada corriente 26 de la solución 24 es aplicada en cantidad para recubrir las superficies de las escamas de mica. La capa resultante 28 de escamas de mica mojadas con la solución copolímera es movida luego por la correa entre dos rodillos aplastadoras 30 y 32 que sirven para dar compacidad a las escamas de mica y para distribuir la solución resinosa con más uniformidad entre ellas. Desde aquí, la correa pasa dentro de una estufa 34 por aberturas 36. En la estufa 34, el disolvente es evaporado de la capa 28 y sube por un conducto 38. Después del secado, las escamas de mica de la capa 28 estarán ligadas por el copolímero resinoso pegajoso en forma de una lámina 40 que puede manejarse, cortarse y tratarse de otro modo sin separación excesiva o pérdida de las escamas de mica. La hoja 40 se separa de la correa 10 cuando ésta pasa sobre la polea 14 y se desliza sobre una mesa 42 que coopera con una tijera 44 para cortarla en hojas 46 de tamaño predeterminado.-

Con referencia a la figura 2 del dibujo, se ilustra una prensa en caliente, que comprende una bancada 50 y una platina móvil 52, en la cual se coloca una pila 54 de un número seleccionado de hojas de mica 46. Después de unos pocos minutos a una temperatura de más de 100° C., pero que no exceda de 170° C., y una presión desde 1,4 a 35 Kgs/cm², la pila 54 queda convertida en un laminado de mica solidificado parcialmente curado, 56, como se representa en la figura 3 del dibujo. La operación de prensado puede realizarse durante tanto como 1/2 hora a una temperatura de 125° C., hasta tan



15437

poco como 5 minutos a 170º C. En esta operación de prensado en caliente, el copolímero se cura más pero le falta poco para un estado termoendurecido. El laminado 56 será duro y seco, poseyendo una resistencia mecánica considerable. El laminado 56 puede mecanizarse a un espesor predeterminado haciendolo pasar a través de una máquina lijadora que comprenda rodillos lijadores 60 y 62, como se representa en la figura 4 del dibujo, o a través de una máquina fresadora.-

Después de haber sido reducido a un espesor predeterminado, el laminado 56 puede cortarse o punzonarse o aserrarse a cualquier forma deseada. Para hacer anillos en V, el laminado 56 es punzonado primero a la forma de un anillo circular plano 70, como se ha representado en la figura 5 del dibujo. El anillo 70 puede ponerse luego en una prensa de moldeo en caliente representada en la figura 6 del dibujo, para su moldeo a la forma de un anillo en V. La prensa comprende una base inferior calentada 72 provista de una ranura circular en Y, 74 y un cabezal superior móvil 76 provisto de un saliente en V 78. Al calentar el anillo en V 70 en la prensa de la figura 6 bajo una presión adecuada de al menos 7 Kgs/cm² y una temperatura superior a 130º C., pero que no exceda de 300º C., durante 15 minutos a una hora, la resina del anillo 70 es termoendurecida. El anillo en V puede sacarse entonces de la prensa y será termoestable en la forma del anillo en V 80 representado en la figura 7 del dibujo.-

En otros casos el anillo 70 puede ponerse en una placa caliente o en una estufa y calentarse a una temperatura des-



195437

de 130 a 250º C., durante unos pocos minutos para ablandar la resina copolímera, luego el anillo se coloca en una matriz caliente a una temperatura superior a 130º C., y se prensa a la forma de un anillo en V durante 15 minutos o más para termoendurecer la resina copolímera.-

Los anillos laminados en V de resina copolímera y mica producidos de acuerdo con este invento han sido ensayados en equipos electricos en las condiciones más severas, donde han sido sometidos a temperaturas de más de 175º C., y presiones de más de 70 Kgs/cm² durante períodos de tiempo prolongados sin deslizamientos, patinamiento o deformación de otra clase. Han excedido los máximos requisitos posibles con la mica aglutinada con goma laca. Las resinas de este invento, en estado termoendurecido, no son afectadas por el aceite, el agua y los disolventes orgánicos comunes.-

EJEMPLO II.

En un recipiente de reacción equipado con un agitador y una columna de reflujo, se introdujeron, en partes en peso, 60 partes de metil etil cetona y 40 partes de reactivos compuestos de 1 mol de anhídrido maleico, 3 moles de acrilonitrilo, 1 mol de monoestiroil y 1 mol de diglicolato dialílico y 0,4 partes de perbenzoato butil terc. La mezcla se sometió a reflujo durante 5 horas con agitación constante. Resultó una solución de resina adecuada para tratar escamas de mica, como en el Ejemplo I.

Se produjeron otros copolímeros haciendo reaccionar



1950

195437

las mezclas siguientes en las cuales todas las partes son en moles:

	Acrilonitrilo	Monoestirolo	Anhidrido maleico	Ftalato dialilico
A	3	3	1	1
B	2	2	2	2
C	2	2.67	1	1
D	2.5	2	2	3

10 Variando las proporciones de los cuatro reactivos, pueden producirse resinas que, cuando se endurecen por el calor, variarán desde sólidos flexibles termoendurecidos a duros y quebradizos. Las resinas en la fase soluble en el disolvente son adecuadas para aplicaciones o tejidos y otros materiales fibrosos desde los cuales pueden hacerse laminados. Así, el cartón de amianto, la tela de amianto y la tela de vidrio se han impregnado con las resinas solubles y se han producido por compresión de los tejidos tratados en una prensa en caliente laminados que son en extremo duros y duraderos. Las resinas

15 tienen la propiedad de requerir un largo tratamiento térmico a una temperatura moderadamente elevada para llevarles al estado termoendurecido. Para muchas operaciones de moldeo, este es un detalle deseable.

20

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 20 de Enero de 1.950, bajo el número 139.762, se acoge a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial:



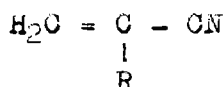
195437

185437

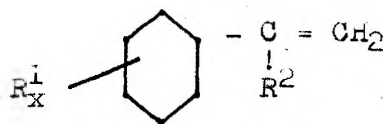
- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

5 1º.- Un método de producir una resina termoendurecible que está destinada a ser usada como aglutinante para escamas de mica en materiales electricamente aislantes, caracterizado por someter a reflajo en un disolvente orgánico de punto de ebullición desde 50 a 130º C: (a) de 1 a 4 moles de un nitrilo con la fórmula



15 donde R es un radical monovalente seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, metilo, etilo, propilo y cloro, (b) de 2 a 4 moles de, al menos, un compuesto vinil arílico con la fórmula



donde R¹ es un radical monovalente sustituido seleccionado del grupo consistente en cloro, flúor y metilo, x es un número



195437

195437

5 desde 1 hasta 3, y R^2 representa un radical seleccionado del grupo consistente en hidrógeno y metilo, (c) de 0,75 a 2 moles de al menos un compuesto ácido seleccionado del grupo consistente en ácidos etileno alfa-beta dicarboxílicos y sus anhídridos, (d) de 0,5 a 3 moles de un ester dialílico de un ácido orgánico dicarboxílico, y de 0,5% a 5%, referido al peso de los reactivos, de un catalizador de peróxido, realizándose la operación de reflujo hasta un punto cercano a la producción de una resina insoluble.-

10 22.- Un método según se reivindica en el punto 19, caracterizado por realizar la operación de reflujo a una temperatura de entre 50° C y 130° C., durante un período de tiempo que es del orden de 5 horas para una temperatura de reflujo desde 70° C., a 110° C., con 1 a 4% del catalizador de peróxido, 15 siendo el tiempo para otras temperaturas y otras proporciones de catalizador, inversamente proporcional a la temperatura de reflujo y la cantidad de catalizador presente.-

20 32.- Un método según se reivindica en los puntos 19 o 22, caracterizado porque el reactivo (a) es acrilonitrilo, el (b) es monoestirolo, el (c) es anhídrido maleico, y el (d) es ftalato dialílico.-

25 42.- Un método según se reivindica en los puntos 19, 22 o 32, caracterizado por someter a reflujo en una cetona con un punto de ebullición entre 70° C., y 110° C., de 25 a 35 partes en peso de monoestirolo, de 12 a 20 partes en peso de acrilonitrilo, de 10 a 20 partes en peso de anhídrido maleico, y de 45 a 35 partes en peso de ftalato dialílico, siendo el total



5437

de 100 partes, y de 2 a 4 partes de un catalizador de peróxido, realizándose la operación de reflujo durante aproximadamente 5 horas hasta un punto cercano a la producción de una resina insoluble en el disolvente organico.-

5 59.- Un método de producir un material de aislamiento electrico, que comprende escamas de mica y un aglutinante resinoso, caracterizado por aplicar una solución de resina, producida por el método reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, a escamas de mica, evaporar el disolvente, y calentar luego las escamas de mica y la resina aplicada a una temperatura de más de 130º C., para termoendurecer la resina.-
10

60.- El método de producir una resina termoendurecible o material de aislamiento eléctrico en esencia como se ha descrito en lo que antecede con referencia a los dibujos anejos.-
15

70.- Un método de producir una resina termoendurecible.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.-
20

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid, 17 NOV 1950

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder
Alberto de Elzaburu

195437



Fig. 1.

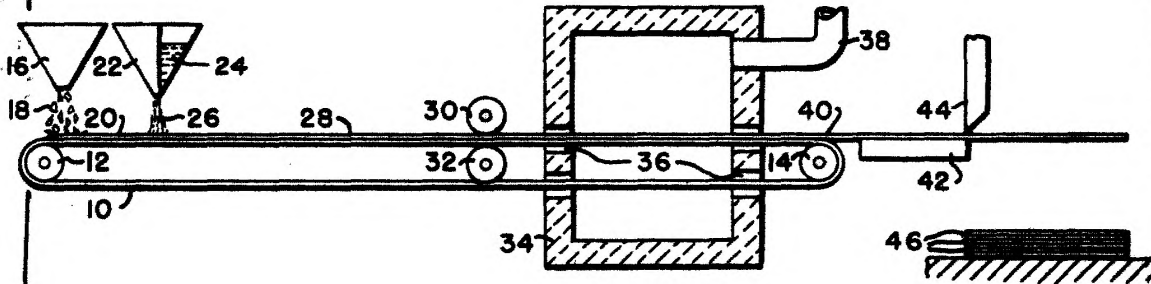


Fig. 2.

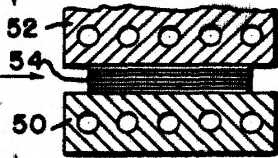


Fig. 3.

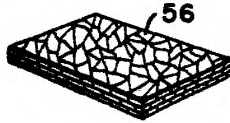


Fig. 4.

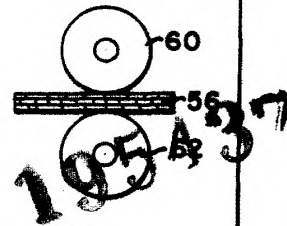


Fig. 5.

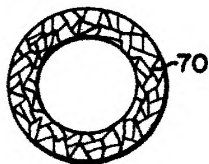


Fig. 6.

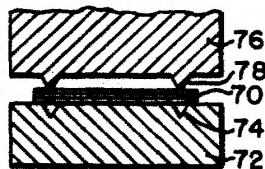
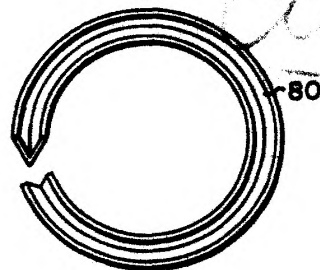


Fig. 7.



P. A.,
Alberto de Elzeburu
Por Poder