



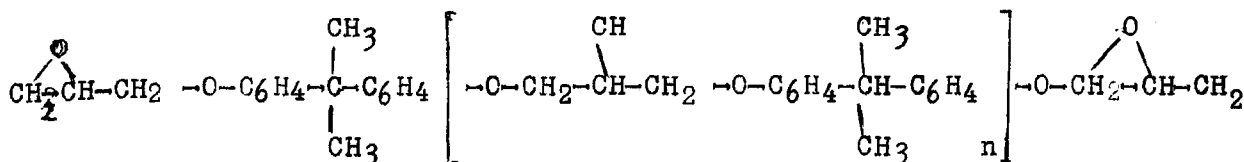
253754

MEMORIA descriptiva de la patente de invencion que solicita la Sociedad ATELIERS DE CONSTRUCTION OERLIKON, de Zürich-Oerlikon (Suiza) por: "Un procedimiento para la fabricación de un poliéster de glicidilo organometálico", con prioridad suiza nº 67174 de 11 de Diciembre de 1958.-

-000-

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de un poliéster de glicidilo organometálico, en el que 100 partes en peso de un polieter de glicidilo con menos de un equivalente hidroxilo por 1 kg. de éter y una equivalencia epoxi inferior a  
5 400, se libertan de impurezas y de humedad a temperaturas entre 40 y 180°C, así como a una presión absoluta de menos de 5 mm. columna de mercurio y con agitación, a continuación de lo cual se realiza un segundo tratamiento en vacío después de la adición de un éter.

10 El polieter de glicidilo, conocido como resina epoxi, es una combinación que contiene grupos terminales de óxido de etileno. Se obtiene por condensación alcalina de una epihalohidrina, preferentemente epiclorhidrina con un polifenol, por ejemplo, resorcina, bisfenol A [2,2-bis-(4,exifenil)-propano] o un polialcohol, como glicerina. Para el producto de la policondensación de epiclorhidrina y  
15 bisfenol A la fórmula de constitución tiene el aspecto siguiente:



20 A la temperatura ambiente tales resinas son desde fluidas hasta sólidas y termoplásticas. Se pueden caracterizar por su equivalencia epoxi que, en los tipos fluidos, está entre 140 y 350, mientras que las resinas sólidas tienen índices de hasta 4000. Estos datos

253754

2



significan que 140,350 o respectivamente 4.000 gramos de resina contienen un equivalente-gramo de epoxi.

25 Las resinas epoxi termoplásticas descritas pueden transformarse por la adición de catalizadores o agentes de reticulación, denominados también endurecedores, a temperatura ambiente o en el calor, en materiales duros e infusibles. Tales productos finales se caracterizan por una elevada resistencia mecánica, una extraordinaria fuerza adhesiva y una gran resistencia a los agentes químicos, así como por buenas propiedades de aislamiento. Como agente de reticulación usuales mencionaremos: aminas alifáticas, como dietilentriamina, dimetilamino-propilamin, aminas aromáticas, como metilendianilina, m-fenilendiamina, anhídridos de ácidos dicarboxílicos orgánicos, como anhídrido del 30 ácido maléico, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido cis-ciclohexan-dicarboxílico, halógenos metálicos, como cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, sales metálicas de ácidos orgánicos, como naftenato de aluminio, naftenato de cobalto, ésteres de metales polivalentes, como butilato de aluminio, 40 ester tetrabutílico de titanio, etc.

En el caso de aglutinantes para materiales aislantes para alta tensión, es de la máxima importancia que, incluso a temperaturas por encima de 100°C, existan ángulos de pérdidas lo más bajos posible (valores de  $\text{tg} \delta$ , que representan una medida para la magnitud de las 45 pérdidas dieléctricas). La presencia de cantidades mínimas de humedad, disolventes y plastificantes, así como una configuración desfavorable de las moléculas, incrementan rápidamente los factores de pérdidas de las resinas epoxi reticuladas, a temperaturas de más de 100°C.

50 Se ha encontrado ya un camino para cocer poliéster de glicidilo directamente con tetraésteres de titanio sin que la mezcla gelifique o se endurezca. El alcohol del éster, disociado por esta reacción,

253754

-3-



es retirado de la mezcla de reacción. Los poliéteres de glicidilo  
organometálicos obtenidos de este modo son siempre todavía termo-  
55 plásticos y, con ayuda de anhídridos de ácidos carboxílicos en cali-  
dad de agentes de reticulación, pueden llevarse al estado final de in-  
fusible sin disociación de productos de reacción de baja molecula-  
ridad.

El presente invento representa otro empleo ventajoso del proce-  
60 dimiento mencionado en último lugar. Consiste en que 0,1 a 40 partes  
en peso del ester de un ácido semi-metálico, después del tratamiento  
en vacío del poliéter de glicidilo se incorporan por agitación en  
la fusión de la resina y, merced al segundo tratamiento al vacío rea-  
lizado sobre ella, el alcohol libertado de la transesterificación se  
65 elimina del poliéter de glicidilo organometálico.

La ventaja del invento ha de verse en una disminución de la vis-  
cosidad y en una prolongación del tiempo de cubeta de la combina-  
ción de resina sintética.

De acuerdo con otras características del invento, es conveniente  
70 que como ester de ácidos semi-metálicos se emplee un ester trial-  
cohílico de ácido bórico o un ester tatraalcohílico de ácido o-si-  
lícico.

El poliéter de glicidilo obtenido por el procedimiento de acuer-  
do con el invento es muy apropiado para la fabricación de materia-  
75 les aislantes. Es utilizable en especial como resina de impregna-  
ción, resina de colada y aglutinante para aislamientos de alta ten-  
sión resistentes al calor y ello de un modo ventajoso. Pero también  
puede usarse en calidad de resina para barnices.

Para explicar con más detalles el invento se darán a continua-  
80 ción algunos ejemplos.

Se emplean poliéteres de glicidilo que tienen menos de un equi-  
valente hidróxilo por 1 kg. del eter y una equivalencia epoxi infe-  
rior a 400. A esta especificación corresponden diversas resinas

253754

-4-



85 epoxi que pueden obtenerse en la actualidad en el extranjero, por ejemplo, Epon 864, 834, 828 de la Shell Chemical Corp., "Araldit" F, D, E, H, de la Ciba.

90 Los esteres de ácidos semi-metálicos a emplear de acuerdo con el invento para la transesterificación son predominantemente esteres de ácido bórico y de ácido salicílico. Los esteres del ácido bórico pueden obtenerse muy fácilmente por calentamiento del alcohol con anhídrido bórico o tricloruro de boro. Su fórmula es  $B(OC_nH_{2n+3})_3$ . Los esteres trialcohólicos inferiores de ácido bórico son líquidos muy volátiles, que tienen los siguientes puntos de ebullición:

95 Trimetilborato: 68°C, TRIETILBORATO: 117°C, Tripropilborato: 203°C, Triisobutilborato: 212°C, Triisoamilborato: 255°C.

Los esteres neutros del ácido orto-silícilico se obtienen a partir de alcohol y tetracloruro de silicio. Se caracterizan por los siguientes bajos puntos de ebullición:

100 Ester tetrametílico de silicio: 122°C, Ester tetraetilico de silicio 165°C.

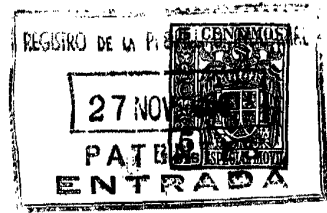
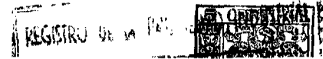
Ejemplo 1.

105 100 partes en peso de un poliéster de glicidilo con equivalente hidróxilo de 0,8 y equivalencia epoxi de 200, por ejemplo, un producto comercial conocido con la marca Epon 828, se libertan de humedad y de productos secundarios monómeros por un primer tratamiento en vacío a 100°C y 1mm. columna Hg. Esto ocurre cuando ya no se desprenden burbujas de la resina caliente. El vacío se sigue manteniendo, pero la temperatura se hace bajar a 60°C. Entonces se incorporan agitando 10 partes en peso de triisobutilborato. Se inicia la transesterificación y el alcohol isobutílico que queda libre se evapora en el vacío. Cuando, después de un tratamiento al vacío de varias horas, cesa la formación de burbujas, está terminada la obtención del borato de poliéster de glicidilo. Después de enfriar, se tiene una resina termoplástica fluida, que no puede ser endurecida si

110

253754

-5-



115 no se la agregan otros agentes.

Ejemplo 2.

100 partes en peso de un poliéter de glicidilo con equivalente hidróxilo de 0,7 y equivalencia epoxi de 190, por ejemplo, el producto comercial conocido con la marca Araldit E, se libertan de humedad y productos secundarios monómeros por un primer tratamiento en vacío a 80°C y 3mm. columna Hg. Cuando ya no se desprenden burbujas, a 40°C y 5mm. columna Hg se incorporan con agitación 8 partes en peso de ester tetraetílico de silicio. Gracias al tratamiento en vacío todavía continuado, se elimina completamente del producto de la reacción el alcohol etílico disociado en la transesterificación. Cuando ya no destila más alcohol, está terminada la formación del silicato del poliéter de glicidilo. Después de enfriar se tiene una resina termoplástica líquida que no puede endurecerse sin adición de un agente de reticulación.

130 Ejemplo 3.

100 partes en peso de un poliéter de glicidilo con equivalente hidroxilo de 0,9 y equivalencia epoxi de 205, por ejemplo, un producto comercial conocido bajo la marca Araldit F, se agitan a 140°C y 1 mm. de presión de columna de HG durante 6 horas, para que la resina quede completamente libre de humedad y de productos secundarios de baja molecularidad. Luego se interrumpe el vacío, se conserva la temperatura, y se incorporan por agitación 12 partes en peso de tripropilborato en la resina. El borato funde enseguida, después de lo cual se realiza otro tratamiento en el vacío. El alcohol propílico que queda libre en la transesterificación se expulsa por destilación. Tan pronto como no quede libre más alcohol, se deja enfriar el borato del poliéter de glicidilo formado. La resina así obtenida solo puede llevarse al estado infusible después de la adición de un agente de reticulación.

145 Ejemplo 4.

253754

-6-



150 100 partes en peso del borato de polieter de glicidilo obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 se calientan a 80°C. En la resina fluida han de incorporarse 45 partes en peso de anhídrido del ácido docecenil-succínico, aceite amarillo claro, como agente de reticulación. La mezcla muestra a 80°C una viscosidad de 50-7) centistokes. Después de reposo de tres horas a 80°C, la viscosidad es siempre menor todavía de 200 centistokes. Por consiguiente, esta combinación es muy apropiada para la impregnación de laminados grandes de pared gruesa y muy densos. La mezcla de resina y endurecedor pasa, al cabo de 6 horas a 165°C, al estado infusible, sin disociar productos secundarios de baja molecularidad, que se volatilicen o que puedan ejercer acciones plastificantes. Las placas de 4 mm. de espesor obtenidas con este producto final muestran ángulos de pérdidas tgδ medidos a 50 Hz en función de la temperatura de menos de 0,03 hasta 180°C. Ejemplo 5.

165 100 partes en peso del silicato del poliéter de glicidilo obtenido de acuerdo con el ejemplo 2 según el invento, se calientan a 40°C. En la resina fluida se incorporan por agitación 35 partes en peso de anhídrido de ácido heza-hidroftálico. Una vez que el agente reticulador ha fundido, la resina se extiende con 300 partes en peso de polvo de cuarzo, después de lo cual esta mezcla se puede colar bien y, al cabo de 4 horas a 120°C, pasa al estado semisólido. Después de otras 2 horas a una temperatura de 180°C, las piezas coladas obtenidas de ella están completamente endurecidas. Se caracterizan por su elevada resistencia al calor y bajas pérdidas dieléctricas.

170 Ejemplo 6.

175 Para la fabricación de un aislamiento de alta tensión resistente al calor se enrollan varias capas de una cinta tejida absorbente hecha de vidrio y mica, sobre el conductor de cobre a aislar. Después de un secado preliminar de 3 horas a 140°C y 0,1 mm. de pre-



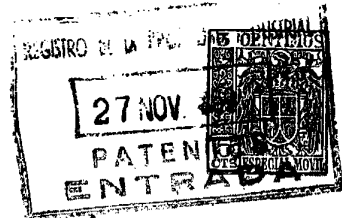
180 sión absoluta, la temperatura se hace bajar a 60°C. Después de que se ha restablecido la presión normal, la capa aislante impregnada se calibra por compresión por todos los lados y se endurece durante 6 horas a 170°C. El aislamiento terminado, que estaba previsto de una capa semiconductor y una capa de derivación, mostraba a 180°C un ángulo de pérdidas de menos de 0,05.

N O T A.

SE REIVINDICA:

1. Un procedimiento para la fabricación de un poliéter de glicidilo organometálico, en el que 100 partes en peso de un poliéter de glicidilo con menos de un equivalente hidroxilo por 1 kg. del eter y una equivalencia epoxi de menos de 400, se libertan de humedad e impurezas a temperaturas entre 40 y 180°C, así como a una presión absoluta de menos de 5 mm. columna de mercurio, con agitación, después de lo cual se realiza un segundo tratamiento en el vacío después de la adición de un ester, caracterizado porque 0,1-40 partes en peso del ester de un ácido semi-metálico se incorporan por agitación, después del tratamiento al vacío del poliéter de glicidilo, en la resina fundida caliente, y merced al tratamiento en vacío, siguiente a esta operación, se elimina del poliéter de glicidilo organometálico el alcohol que queda libre en la transesterificación.
- 200 2. Un procedimiento, según el punto 1, caracterizado porque como éster de ácidos semimetálicos se emplea un trialcoholester de ácido bórico.
- 204 3. Un procedimiento, según el punto 1, caracterizado porque como éster de ácidos semi-metálicos se emplea un ester tetraalcohólico de ácido o-silícico.
4. Un procedimiento, según el punto 1, caracterizado porque el

253754



poliéter de glicidilo se emplea para la fabricación de materiales aislantes.

210 5. Un procedimiento, segun los puntos anteriore, caracterizado porque el poliéter de glicidilo, despues de su mezcla con un agente reticulador conocido, se emplea como resina de impregnación.

215 6. Un procedimiento, segun los puntos anteriores, caracterizado porque el poliéter de glicidilo, despues de su mezcla con un agente reticulador conocido, y extensión por medio de un material de carga, se emplea como resina de colada.

7. Un procedimiento, segun los puntos anteriores, caracterizado porque el poliéter de glicidilo, despues de su mezcla con un agente reticulador conocido, se emplea como aglutinante para aislamientos de alta tensión resistentes al calor.

220 8. Un procedimiento, segun los puntos anteriores, caracterizado porque el poliéter de glicidilo, despues de su mezcla con un agente reticulador conocido, se emplea como barniz aislante.

225 9. Esta patente de invencion ha de recaer sobre: " Un procedimiento para la fabricación de un poliéter de glicidilo órganometálico ".

Segun se describe en esta memoria extendida en ocho hojas mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid 26 de Noviembre de 1959.-

P. a.

*M. M. M. M. M.*