

256600



256600

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don LUIS TRIBO BONJOCH, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Inmaculada, 47, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION RESINOSA DE ETOXILINA-CIANURATO-ACRILATO".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una sustancia resinosa a base de etoxilina-cianurato-acrilato, utilizable, entre otras aplicaciones, para el recubrimiento de naturaleza aislante de diversos componentes electrotécnicos, entre los que se puede mencionar, a título de ejemplo, conductores eléctricos en forma de devanados, y artículos o dispositivos que han de quedar ocluidos en una masa de resina de colada protectora y aislante desde el punto de vista eléctrico.

256600



Para tales fines se ha venido utilizando hasta la fecha diversos tipos de resinas, entre las que se puede mencionar las etoxilínicas y las epoxídicas, eventualmente combinadas con un aceite aislante a fin de reducir en la medida deseada la alta viscosidad inherentemente de tales composiciones durante el proceso de impregnación o de colada de la resina aislante. Sin embargo, a pesar de los diversos ensayos realizados en este sentido, las resinas conocidas actualmente tienen una viscosidad que todavía es demasiado alta para ciertas aplicaciones de la electrotecnia moderna, lo cual tiene por consecuencia la formación de burbujas llenas de aire o de aceite en los intersticios de los dispositivos a recubrir, constituyendo puntos débiles que están particularmente expuestos a la perforación bajo el efecto de elevadas tensiones eléctricas.

En vista de ello, la presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento mediante el cual resulta posible obtener una resina de la clase indicada, dotada de una viscosidad extremadamente reducida, de modo que penetra fácilmente en todos los intersticios de los devanados o dispositivos a recubrir, cuya polimerización puede ser catalizada mediante cobre, y que tiene una elevada resistencia al impacto y poder dieléctrico.

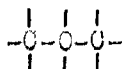
Estos objetos son conseguidos de acuerdo con la invención por el hecho de adicionar un poliéter glicídico derivado de un compuesto orgánico polihídrico que tiene un equivalente de 1,2-epoxi mayor que 1,0,



256600

- a un éster orgánico de un ácido carboxílico insaturado, con un éster-alcohol olefínico y monohárico del ácido cianúrico en el que la parte de éster derivado del alcohol olefínico contiene solamente radicales hidrocarburo.
5. Estos tres componentes, en un ejemplo de realización pueden ser: un poliéter glicidílico derivado de un fenol polihárico que tiene un equivalente de 1,2-epoxi comprendido entre 1,0 y 2,0; un éster-alcohol-éter alifático y saturado de un ácido carboxílico orgánico insaturado en las posiciones alfa-beta, y un alcohol-éster olefínico y monohárico del ácido cianúrico, de las mismas características especificadas anteriormente.
- 10.

- De acuerdo con una realización preferida del
15. invento, el primero componente de la reacción es un poliéster glicidílico del 1,2,3-trihidroxipropano que tiene una viscosidad de aproximadamente 150 centipoises a 25°C y un equivalente de epóxido de 140-165 g. de resina por cada equivalente-gramo de epóxido. El segundo
20. miembro es un éster-alcohol-éter alifático y saturado de un ácido carboxílico orgánico e insaturado etilénicamente en las posiciones alfa-beta, en el que la porción de la molécula derivada del ácido tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y la parte de alcohol-éter esterificante
25. del éster tiene de 3 a 12 átomos de carbono y contiene al menos un enlace etéreo.



256600.00



El tercer componente es un triéster-alcohol olefínico y monohídrico del ácido ciánúrico en el que los grupos de alcohol esterificantes e insaturados tiene al menos un enlace doble carbono-carbono y 3 a 18 átomos de carbono, conteniendo, por lo demás, únicamente radicales de hidrocarburo.

La resina de poliéter glicidílico puede ser obtenida por reacción de un alcohol polihídrico con una epihalogenhidrina, en presencia de una base o de una sal, por ejemplo haciendo reaccionar un fenol dihidrico tal como el 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, o bien el 1,2,3-trihidroxipropano con epiclorhidrina, en presencia de una base tal como hidróxido sódico o un ácido tal como el trifloruro de boro o sus derivados.

Cuando los alcoholes polihídricos empleados en la preparación de los poliéteres glicidílicos son fenoles dihidricos, pueden existir uno o más fenoles que tengan de 1 a 2 núcleos aromáticos en la molécula, entre los que se puede mencionar; resorcino, catecol, hidroquinona, etil-resorcinol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, bis-fenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-butano, 1,5-dihidroxi-naftaleno.

Cuando los alcoholes polihídricos empleados no son aromáticos, pueden existir alcoholes que tengan de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente, y de 2 a 3 grupos hidroxilo aproximadamente. Ejemplos no limitativos de tales alcoholes son: 1,2-dihidroxietano, 1,2,3-trihidroxipropano, 1,6-dihidroxi-octano, 1,3,5-trihidro-

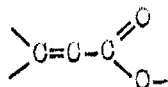


256600

hidodecano, 1,2-dihidroxicosano.

Los ésteres del segundo grupo pueden ser preparados por esterificación de un ácido orgánico mono- o policarboxílico insaturado en las posiciones alfa-beta, con un alcohol apropiado, de forma que los ésteres tienen al menos un grupo

5.



10. en la molécula. La parte del éster derivado de los ácidos insaturados en las posiciones alfa-beta puede tener de 3 a 8 átomos de carbono, y 1 a 2 grupos carboxilio. La parte del éster derivado del alcohol esterificante puede tener de 2 a 12 átomos de carbono y 0 a 5 átomos de oxígeno, de forma que la molécula puede tener un total de 4 a 20 átomos de carbono y 2 a 9 átomos de oxígeno, aproximadamente. Ejemplos de los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados en las posiciones alfa-beta son: acrilato de etoxietilo, metacrilato de butoxietilo, éster metoxietil-2-pentenoico, dimetilacrilato del tetraetilenglicol y dietilacrilato del trietilenglicol, éster hexaetilenglicol-2-octenoico, fumarato de dietilenglicol y éster hexaetilenglicol-2-octenodioico.
- 15.
- 20.

25. Para la preparación del tercer componente de la reacción se puede hacer reaccionar un halogenuro cianúrico con un alcohol en presencia de un aceptor de hidrohálgeno, por ejemplo cloruro cianúrico con alcohol alílico en presencia de hidróxido sódico, a fin de obtener el éster alílico del ácido cianúrico. Otros ésteres

256600



5. cianúricos que se puede emplear como tercer componente de reacción son: los cianuratos de alilmetilo, metil-etilalilo, di(propalilo), metil-di(2-butenilo), 3-butenil-3-metil-2-butenil-octenilo, triañilo, trimetalilo, trietalilo, alil-ciclohexil-oleilo, tri(2-octenilo) y trioleilo.

10. Las proporciones relativas en que se emplea los reactivos mencionados anteriormente pueden variar dentro de ciertos límites de acuerdo con las propiedades deseadas en el producto final, y podrán ser definidas en cada caso mediante los correspondientes ensayos previos.

15. En adición a las ventajas apuntadas anteriormente, las composiciones resinosas obtenidas de acuerdo con la invención tienen un periodo de vida considerable a temperaturas de hasta 50°C. Por otra parte, el hecho de que puedan ser catalizadas por la presencia de cobre metálico hace innecesario el empleo de catalizadores adicionales en todas aquellas aplicaciones en que existan elementos de este metal en los dispositivos a aislar.

20. Los siguientes ejemplos ilustran a título no limitativo, algunas realizaciones prácticas de la invención.

25.

EJEMPLO 1

Se introduce 6 partes de un poliéter glicidílico obtenido por reacción de epiclorhidrina con un 1,2,3-trihidroxipropano que tiene un equivalente de epóxido

256600



- de 140-165 g. de resina por equivalente-gramo de epóxido, en un recipiente provisto de dispositivo agitador, y se añade 6 partes de dimetacrilato de tetraetilenglicol, y 2 partes de una mezcla de proporciones iguales
5. de cianurato de triálilo y fumarato de dietilenglicol que tiene un índice de acidez de aproximadamente 30 y una viscosidad de unos 4500 centipose a 25°C. La mezcla es agitada hasta obtener un prepolímero de color pajá claro que es vertido en moldes y polimerizado a 120°C
10. durante 16 horas.

El fumarato de dietilenglicol puede ser substituido por maleato de dietilenglicol o por sebacato-fumarato de dietilenglicol.

E J E M P L O 2

15. Operando de la misma manera que en el ejemplo anterior, en un recipiente que contiene 3 partes del mismo poliéter glicidífico, se incorpora 3 partes de acrilato de butoxietilo y 3 partes de una mezcla en proporciones iguales de fumarato de dietilenglicol y cianurato de triálilo que tiene un índice de acidez de 25
20. y una viscosidad de 6500 centipose a 25°C. El prepolímero obtenido puede ser polimerizado de la misma manera que en el caso del ejemplo 1.

E J E M P L O 3

25. Se introduce en un recipiente 100 partes de una resina de poliéter obtenida por copolimerización de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-pentano con 1,2-epoxi-3-cloropropano que tiene un equivalente de epoxi de 175-210 g.



256600

de resina por equivalente de epóxido, 200 partes de éster hexaetilenglicol-2-octenoico y 65 partes de cianurato de trioleilo, y se agita hasta obtener una composición fluida, polimerizable.

5. Este compuesto puede ser polimerizado de manera similar a la indicada en los ejemplos anteriores.

- La polimerización de las composiciones mencionadas anteriormente puede ser acelerada por adición de un catalizador o combinación de catalizadores que actúe exclusivamente a altas temperaturas, a fin de que las composiciones polimerizables catalizadas tengan un periodo de vida adecuado. Como tal catalizador se puede utilizar una mezcla de una amina con una amida, por ejemplo una amida de un ácido monocarboxílico que tiene 1-15 átomos de carbono y 1 átomo de nitrógeno, y una amina que contiene 3-24 átomos de carbono, 1-5 átomos de nitrógeno y 0-3 átomos de oxígeno. La relación ponderal Amida/amina puede variar de 16:1 a 3:1, y la cantidad de catalizador utilizada puede variar entre 0,5 a 30% en peso aproximadamente, calculado sobre la cantidad total de resina catalizada.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como amidas utilizables para formar la composición catalizadora se puede mencionar: formamida, N-etil-formamida, N,N-dimetilformamida, N-fenilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-di-t-butilpropionamida; de las aminas se puede indicar: butilamina, N-etilpropilamina, trietilamina, tributilamina, fenilendiamina, dimetildiaminobenceno, 1-cianoguanidina, 1-ciano-2-hexil-
- 25.

256600



guanidina, etanolaminas, butenolamina, tripentanolamina.

- En caso deseado, también se puede introducir en las composiciones catalizadoras descritas, catalizadores peroxídicos del tipo orgánico, tales como hidropéroxido de cumeno, peróxido de benzilo, peróxido de metiletilcetona.
- 5.

E J E M P L O 4

- A 100 partes del prepolímero líquido obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 se les añade 4,5 partes de dimetilformamida y 0,4 partes de 1-cianoguanidina. Después de agitar hasta obtener una mezcla homogénea, la solución es dejada en reposo; al cabo de 22 días a temperatura ambiente, la viscosidad de la solución se mantiene a 50 centipoise.
- 10.

- Los mismos resultados son obtenidos si se adiciona 0,5 parte de hidropéroxido de cumeno a la composición anterior.
- 15.

E J E M P L O 5

- En un recipiente se vierte 10 partes del poliéter glicidílico utilizado en el ejemplo 1, 10 partes de acrilato de butoxietilo, 5 partes de fumarato de dietilenglicol y 5 partes de cianurato de trialilo, y la mezcla es agitada hasta obtener una composición homogénea. Se introduce una lámina de cobre en la composición y luego se la calienta a 121°C durante 16 horas, obteniéndose como resultado una película dura y uniforme sobre la superficie de la lámina.
- 20.
- 25.

Con adición de 05% en peso de hidropéroxido de



256600

cumeno a la composición anterior, el tiempo de polimerización es reducido a 6 horas y se obtiene los mismos resultados.

5. En lugar de la lámina de cobre se puede impregnar o recubrir por cualquier método devanados u otros artículos electrotécnicos. Después de la polimerización de la resina que queda aplicada sobre las superficies de cobre, se obtiene sobre las mismas revestimientos duros y de alto poder dieléctrico.

10. EJEMPLO 6

15. En el prepolímero obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 se sumerge un devanado eléctrico y el conjunto es sometido a vacío. Luego se restablece la presión atmosférica o bien se aplica una sobrepresión durante unos momentos, y el devanado es retirado del líquido y calentada como en los casos anteriores para obtener la polimerización y endurecimiento de la resina metenida. De la misma manera, la aplicación de vacío puede ser llevada a cabo antes de sumergir los devanados u otros elementos eléctricos en el seno del prepolímero líquido.

EJEMPLO 7

25. Se coloca un devanado eléctrico formado por hilo de cobre en el interior de un recipiente de la forma que ha de tener el cuerpo de resina que proteja al devanado terminado. En el recipiente se vierte una composición de resina obtenida de acuerdo con el ejemplo 1, se somete el conjunto al vacío durante unos instantes



256600

y luego se calienta a 120°C durante 12 horas. Toda la resina contenida en el citado recipiente se solidifica formando una masa dura y aislante que puede ser desmoldada formando un bloque que protege al devanado eléctrico alojado en su interior.

5.

Como es natural, en todos los ejemplos anteriores y en las demás ejecuciones de la invención que se desprenden fácilmente de los mismos, se puede utilizar sustancias o elementos adicionales que sean de uso corriente en la técnica de los aislamientos, por ejemplo

10.

cargas inorgánicas tales como alúmina, sílice, amianto, dióxido de titanio, óxido de zinc, silicato magnésico, mica, carbonato cálcico y gránulos de vidrio, las cuales pueden ser incorporadas a las composiciones resinosas de la invención en proporciones variables entre 1 y 500% en peso, calculado sobre la cantidad de composición polimerizable utilizada.

15.

Serán, pues, independientes del alcance de la invención los detalles accesorios del procedimiento y las técnicas operatorias empleadas para la puesta en práctica del mismo, siempre y cuando no alteren esencialmente el alcance de las siguientes reivindicaciones.

20.



256600

NOTA

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5. 1. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, caracterizado porque se hace reaccionar un poliéter glicídico derivado de un compuesto orgánico polihídrico que tiene un equivalente de 1,2-epoxi mayor que 1,0 con un éster orgánico de un ácido carboxílico insaturado y un éster-alcohol olefínico y monohídrico del ácido cianúrico, en el que la parte de éster derivada del alcohol olefínico contiene solamente radiales hidrocarburo.
10. 2. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de poliéter glicídico es obtenida por reacción de un alcohol polihídrico con una epihalogenhidrina, en presencia de una base o de una sal.
15. 3. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el alcohol polihídrico es seleccionado del grupo que incluye resorcinol, catecol, hidroquinona, etil-resorcinol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, bis(4-hidroxifenil)-metano, bis-fenol, 2,2,-bis(4-hidroxifenil)-butano,
20. 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,2-dihidroxietano, 1,2,3-tri-
- 25

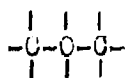
256600



hidroxipropano, 1,8-dihidrooctano, 1,3,5-trihidroxido-  
dacano, 1,2-dihidroxicosano.

4. Procedimiento para la obtención de una compo-  
sición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según  
5. la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de  
poliéster glicidídido tiene un equivalente de 1,2-epoxi  
de substancialmente 140-165 g. de resina por equivalen-  
te-gramo de epoxi.

5. Procedimiento para la obtención de una compo-  
10. sición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según  
la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo com-  
ponente de la reacción es un éter-alcohol-éster alifá-  
tico y saturado, de un ácido carboxílico olefínico insa-  
turado en las posiciones alfa-beta, en el que la porción  
15. de dicho éster derivada del ácido tiene 3-8 átomos de  
carbono y la parte éter-alcohol esterificante de dicho  
éster tiene 3-12 átomos de carbono y contiene al menos  
un enlace étereo.



20. 6. Procedimiento para la obtención de una compo-  
sición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según  
las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el és-  
ter de ácido carboxílico insaturado en las posiciones  
alfa-beta es seleccionado del grupo que comprende acri-  
25. lato de etoxietilo, metacrilato de butoxietilo, éster  
netosietil-2-pentenoico, dimetilacrilato de tetraetilen-  
glicol, dietilacrilato de trietilenglicol, éster hexa-  
etilenglicol-2-octenoico, fumarato de dietilenglicol y

256600



éster hexaetilenglicol-2-octenodioico.

5. 7. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según la reivindicación 1, caracterizado porque el tercer componente de la reacción es obtenido por reacción de un halogenuro cianúrico con un alcohol en presencia de un aceptor de hidrohálgeno.
10. 8. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque el éster cianúrico es escogido del grupo que comprende los cianuratos de alilmetilo, metiletalilo, di(propalilo), metil-di(2-butenilo), 3-butenil-3-metil-2-buteniloctenilo, trialilo, tretalilo, trietalilo, alil-ciclohexiloleilo, tri(2-octenilo) y trioleilo.
15. 9. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador que comprende una amina y una amida.
20. 10. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque se utiliza como catalizador una amida de un ácido orgánico monocarboxílico que tiene 1-15 átomos de carbono y 1 átomo de nitrógeno, con una amina que contiene 2-24 átomos de carbono y 1-3 átomos de nitrógeno.
25. 11. Procedimiento para la obtención de una compo-



256600

sición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según las reivindicaciones 1, 9 y 10, caracterizado porque la amina es seleccionada del grupo que comprende: butilamina, N-etilpropilamina, trietilamina, tributilamina, 5. fenilendiamina, dimetildiaminobenceno, 1-cianoguanidina, 1-ciano-2-hexilguanidina, etanolaminas, butenolamina, tripentanolamina.

12. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según 10. las reivindicaciones 1, 9 y 10, caracterizado porque la amida es seleccionada del grupo que incluye: formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N-fenilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N,-di-t-butilpropionamida.

13. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según 15. las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque se adiciona a la composición catalizadora amida-amina un catalizador peroxídico orgánico.

14. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato, según 20. las reivindicaciones 1, 9 y 13, caracterizado porque el catalizador peroxídico es seleccionado del grupos que comprende: hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo y peróxido de metiletilcetona.

15. Procedimiento para la obtención de una composición resinosa de etoxilina-cianurato-acrilato. 25.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de diez

256600



y seis hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 10 de marzo de 1960.

Luis TRIBO BONJOC

p. a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over a horizontal line.