

259036

1a



259036

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

JURISDICCION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA
"COMPOSICION DE REVESTIMIENTO A BASE DE RE-
"SINA SINTETICA".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York), 1 River-Road.

Nacionalidad : NORTeamERICANA.

(P. 1.631, A-R).
(Docket =5D-1271).



259036

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento a base de resina sintética para la aplicación a partes metálicas con el fin de producir sobre ellas un revestimiento protector provisto de excelentes propiedades mecánicas y eléctricas y particularmente adecuado para la aplicación a aparatos eléctricos y sus accesorios.

Hasta aquí, se ha empleado material protector de una variedad de composiciones para revestir con fines protectores aparatos eléctricos expuestos a las condiciones atmosféricas, como por ejemplo las cajas y cubiertas de transformadores, para retardar la corrosión de las partes mecánicas y proteger contra cortocircuitos como los originados por la presencia de objetos extraños o animales. Los materiales anteriores de este tipo comprendían, por ejemplo, pinturas líquidas de resina sintética u otra composición que se aplican corrientemente por pulverización, con brocha o con pincel. Sin embargo, las composiciones de revestimiento empleadas hasta aquí con los fines mencionados no han sido completamente satisfactorias por una variedad de razones. En algunos casos, las capas protectoras de revestimiento producidas eran demasiado finas para presentar una resistencia adecuada a la abrasión o impactos mecánicos o para proporcionar un nivel suficiente elevado de aislamiento eléctrico, por lo cual se requerían a menudo, para vencer estas dificultades, revestimientos constituidos por varias capas, aplicados por métodos relativamente largos y anticónó-



30.- micos. En otros casos, las composiciones de revestimiento presentaban una resistencia insuficiente a la corrosión, especialmente en las rentijas y rincones de los artículos revestidos. Un ulterior defecto de las composiciones de revestimiento anteriores consistía en la imperfecta adherencia de la película aplicada que permitía que la corrosión, una vez empezada en una zona del artículo, se extendiera a otras partes de la superficie debajo de la capa de revestimiento.

35.- Se ha dado a conocer el procedimiento de emplear mezclas de resinas epoxi con resinas de acetato de polivinilo en la formación de composiciones de revestimiento. También se ha conocido el procedimiento de usar mezclas de resinas epoxi y de resinas de acrilato. Estos revestimientos anteriores eran deficientes en la lisura del revestimiento resultante y en su resistencia a los disolventes.

40.- Constituye un objeto de la presente invención la creación de un material de resina sintética que produce en las partes metálicas un revestimiento muy adherente y uniforme de propiedades superiores mecánicas, químicas y de aislamiento eléctrico, particularmente útil para ser aplicado a aparatos eléctricos y sus accesorios, y particularmente adecuado para ser usado en el revestimiento de artículos metálicos mediante una capa de revestimiento fluidificada.

50.- La técnica del revestimiento de artículos en capas fluidificadas es bien conocida en la especialidad y, hablando en general, comprende la inmersión de un artículo metálico calentado en un recipiente que contiene una masa de partículas sólidas finamente divididas, corrientemente de una composición de resina sintética, mantenidas en una condición de densa turbulencia mediante una corriente gaseosa introducida de manera continua en el recipiente.

55.-



253036

A consecuencia de ello, un revestimiento de partículas de resina en estado de fusión parcial se deposita sobre la superficie calentada del artículo sumergido. Entonces, se funde por completo el revestimiento y se endurece mediante adecuados procedimientos de curado.

Según la presente invención, se ha comprobado que puede producirse un excelente revestimiento protector sobre piezas metálicas mediante una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla de una resina epoxi, una resina de acetal de polivinilo y una resina de poliacrilato. Cuando, como se describe mejor a continuación, esta composición es aplicada a piezas metálicas, particularmente por un procedimiento de revestimiento por fluidificación, se obtiene sobre las mismas un revestimiento que posee una deseable combinación de propiedades que comprenden una elevada resistencia dieléctrica, una excelente resistencia a los disolventes, un espesor uniforme y una resistencia a los impactos y a la abrasión mecánicas notablemente mejoradas en comparación con las de revestimientos protectores, producidos de manera similar, de composiciones anteriores conocidas.

Las resinas epoxi, que pueden ser definidas generalmente como siendo resinas epoxídicas complejas que comprenden un derivado polietérico de un compuesto orgánico polihídrico que contiene grupos epoxídicos, están ilustradas en distintos lugares de la literatura de la especialidad. Entre tales referencias pueden mencionarse las Patentes estadounidenses 2.324.483 y 2.444.333, así como las Patentes británicas 518.057 y 579.698. En su mayoría, estas resinas epoxídicas se basan en el producto resinoso de reacción entre la epihalógenohidrina, por ejemplo epiclorohidrina, y un fenol que tiene cuando menos dos grupos



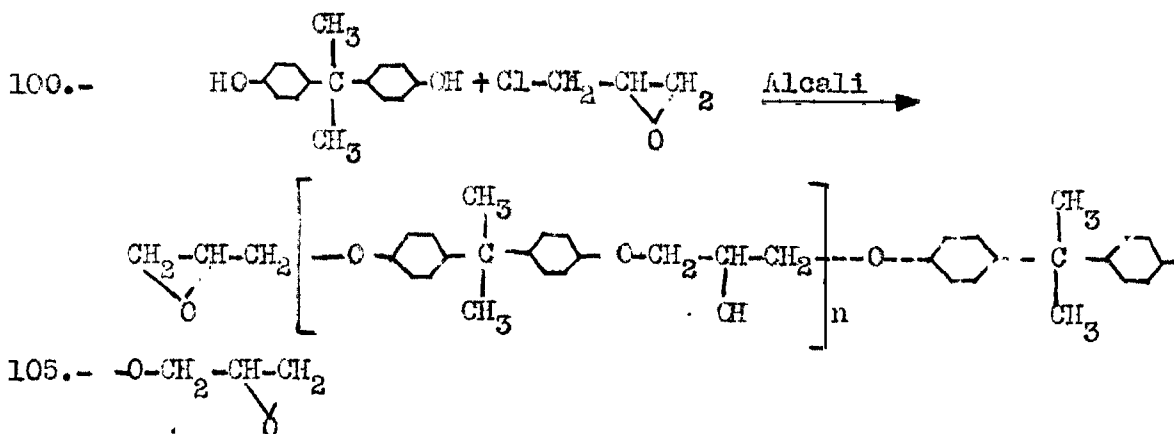
hidroxi fenólicos, por ejemplo bis-(4-hidroxi-fenil)-dimetil-
metano. Las Patentes estadounidense 2.424.295, 2.500.600 y
2.511.913, describen también ejemplos de composiciones resino-
sas epoxídicas que pueden también ser empleadas en la práctica

90.- de la presente invención. Las resinas epoxídicas empleadas con-
tienen más de un grupo de óxido de etileno, por ejemplo de 1 a 2
ó más grupos epoxídicos por molécula, preparándose por reacción
entre un fenil polihídrico, por ejemplo, hidroquinona, resorci-
nol, y productos de condensación de fenoles con cetona, por

95.- ejemplo bis-(4-hidroxi-fenil)-2,2-propano, con epiclorhidrina.

Por ejemplo, la reacción de epiclorhidrina con bis-(4-hidroxi-
fenil)-2,2-propano puede ser formulada de la siguiente manera:

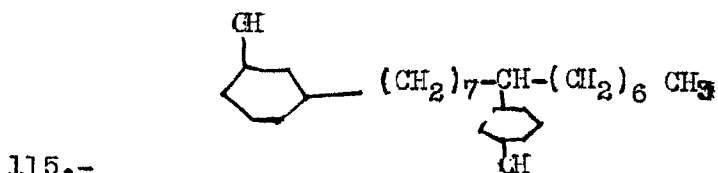
(a.)



donde n tiene un valor medio que varía desde 0 aproximadamente
hasta aproximadamente 7. Otra resina epoxídica útil en la prác-
tica de la invención es la derivada de una mezcla de poli(hidro-

110.- xifenil) pentadecanos, siendo uno de los más importantes consti-
tuyentes de estos últimos

(b.)



259033¹ 8



En la Tabla siguiente se indican datos acerca de las resinas epoxídicas comerciales empleadas en los ejemplos, creyéndose que todas las resinas indicadas tienen la composición indicada en la fórmula (a.).

120.-

TABLA I

<u>Equivalente epoxídico</u>	<u>Equivalente aproximado de esterificación</u>	<u>P.f. e C.</u>
450-525	130	64-76
905-985	175	97-103
125.- 1600-1900	190	127-133
2400-4000	200	145-155

Estas resinas complejas contienen grupos epoxídicos o grupos epoxídicos e hidroxilo como grupos funcionales y están generalmente libres de otros grupos funcionales como grupos básicos y ácidos.

130.- Se hace notar que en la práctica efectiva es necesario hacer reaccionar estas resinas con un endurecedor o catalizador con el fin de realizar un curado de las mismas que les confiera un estado de solidez que las hace susceptibles de empleo.

135.- El componente de resina de acetal de polivinilo de la presente composición puede hacerse, de acuerdo con los métodos clásicos, con acetato de polivinilo por una reacción de hidrólisis seguida de una reacción con un aldehído para formar el acetal. Se conocen tales métodos. Los acetales de polivinilo son hechos generalmente con los aldehídos inferiores, como por ejemplo formaldehído, acetaldéhído y butiraldehído, para obtener formal de polivinilo, acetal de polivinilo y butiral de polivinilo.

140.- El formal de polivinilo y el butiral de polivinilo son las resinas de acetal de polivinilo más corrientes que puedan obtenerse en el comercio y a ellos se da la preferencia para el uso en la aplicación de la

145.- presente invención.

259036



El componente de resina de poliacrilato de la presente invención puede ser cualquiera de los polímeros o copolímeros de ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos, como por ejemplo metacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, butilacrilato, isobutilacrilato, butilmetacrilato e isobutilmetacrilato. Tales compuestos pueden ser producidos, por ejemplo, por la esterificación de ácidos acrílicos y polimerización de los ésteres, de acuerdo con procedimientos bien conocidos y comúnmente usados en la especialidad.

155.- El material sintético de revestimiento de la presente invención tiene los siguientes límites aproximados adecuados y preferidos de composición indicándose las proporciones en porcentaje de peso.

	Adecuados	Preferidos
160.- Resina epoxídica	25-94%	65-85%
Resina de acetal de polivinilo	1-25%	4-10%
Resina de poliacrilato	5-70%	10-25%

Los siguientes son ejemplos de composiciones de la presente invención que han producido revestimientos protectores termoendurecibles duros y tenaces sobre piezas metálicas, caracterizados por sus excelentes resistencia a los disolventes, propiedades de resistencia mecánica a los impactos y a la abrasión y excelentes cualidades de aislamiento eléctrico que los hacen adecuados para

170.- condiciones de elevado voltaje. De estos ejemplos, se prefiere particularmente la composición del ejemplo I. Los ejemplos son dados a título de ilustración, pero no de limitación. El número que en estos ejemplos sigue la resina epoxídica, es el equivalente epoxídico:

175.- EJEMPLO I.



Resina epoxídica (905-985)	75.5%
Formal de polivinilo	5.6%
Acrilato de polibutilo	18.9%

La composición anterior, a la cual se añadió un 3% de cianlamila para curar la resina epoxídica y se incorporó una pequeña cantidad de SiO₂ coloidal para acondicionar el material para operaciones de revestimiento fluidificado, produjo un revestimiento protector extremadamente satisfactorio en un panel metálico de una resistencia dieléctrica de 1100 voltios por milímetro de espesor con una película de 9 milésimas de espesor, así como otras propiedades deseables que se describirán en los textos comparativos que se exponen a continuación:

EJEMPLO II

Resina epoxídica (1600-1900)	92.6%
190.- Metacrilato de polibutilo	5.7%
Formal de polivinilo	2.3%

EJEMPLO III

Resina epoxídica (1600-1900)	35.8%
Metacrilato de polibutilo	53.5%
195.- Formal de polivinilo	7.1%

EJEMPLO IV

Resina epoxídica (905-985)	86.0%
Metacrilato de polibutilo	5.4%
Formal de polivinilo	8.6%

200.- EJEMPLO V

Resina epoxídica (1600-1900)	34.8%
Resina epoxídica (905-985)	34.8%
Butiral de polivinilo	17.4%
Metacrilato de polibutilo	13.0%

EJEMPLO IV

259036



Resina epoxídica (905-985)	78.5%
Metacrilato de polibutilo	19.6%
Formal de polivinilo	1.9%

EJEMPLO VII

210.-	Resina epoxídica (450-525)	69.6%
	Metacrilato de polibutilo	17.4%
	Formal de polivinilo	13.0%

EJEMPLO VIII

	Resina epoxídica (1600-1900)	55.5%
215.-	Resina epoxídica (420-Cardolita)	18.5%
	Metacrilato de polibutilo	18.5%
	Formal de polivinilo	7.5%

EJEMPLO IX

220.-	Resina epoxídica (905-985 modificada con aceite)	37.0%
	Resina epoxídica (905-985)	37.0%
	Metacrilato de polibutilo	18.5%
	Formal de polivinilo	7.5%

EJEMPLO X

225.-	Resina epoxídica (905-985)	74.0%
	Metacrilato de polibutilo	18.5%
	Formal de polivinilo	7.5%

EJEMPLO XI

	Resina epoxídica (905-985)	74%
230.-	Metacrilato de polietilo	18.5%
	Butiral de polivinilo	7.5%

EJEMPLO XII

Esta composición es la misma del ejemplo XI, excepto en que el metacrilato de polietilo fué sustituido con metacrilato de polimetilo.

235.- polimetilo.

259036



EJEMPLO XIII

Esta composición es la misma del Ejemplo XI excepto en que en lugar del metacrilato de polietilo se empleó acrilato de poliisobutilo.

240.-

EJEMPLO XIV

Es la misma composición del Ejemplo XI, excepto en que se sustituyó el metacrilato de polietilo con un copolímero de metacrilato de butilo y de metacrilato de isobutilo.

Muchas de las anteriores composiciones fueron modificadas

245.- posteriormente por la adición de una pequeña cantidad de pigmento,

habiéndose hallado conveniente incorporar el pigmento usando una pequeña cantidad de una resina epoxídica líquida para formar una pasta concentrada de color del material de pigmento y añadiendo luego la pasta al resto de los componentes. También, como ya se

250.- dijo, se usó en muchas de las composiciones anteriores una pequeña cantidad de un relleno inerte inorgánico, como se ha indicado ya, por ejemplo dióxido de silicio coloidal, para adaptarlas para un uso óptimo en los procedimientos de revestimiento fluidificado. En general, una cantidad del 1 al 10% de diciandiamida

255.- en peso de la resina epoxídica ha sido hallada particularmente satisfactoria como agente de curado de resina epoxídica en las composiciones anteriores. Sin embargo, pueden usarse con este fin otros catalizadores conocidos, como por ejemplo catalizadores del tipo del anhídrido, por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido clorénico y dianhídrido piromelético; catalizadores epoxídicos del tipo de la amina, por ejemplo p,p'-metilendianilina,

260.- etilendiamina, dietilentriamina, piperidina y similares; y catalizadores como los complejos de amina de trifluoruro de boro. La cantidad de catalizador usada en la composición descrita variará

265.- ampliamente según el peso equivalente y la actividad química del



catalizadores particular empleado.

- En un procedimiento típico de preparación y de aplicación del material de revestimiento, los tres componentes principales, que son sólidos, son alimentados separada o conjuntamente a un
- 270.- molino de dos rodillos o un mezclador de pasta calentando a unos 120° C y accionado de manera continua para mezclar los componentes en una masa plástica homogénea. En los casos en los que hay que incorporar pigmento, el material de pigmento, en la forma de una pasta hecha mezclándolo con una resina epoxídica líquida, es
- 275.- introducido en este momento en la mezcla de resina y mezclado con ella por el molino o mezclador de pasta. La masa de fusión así obtenida es enfriada luego a temperatura ambiente y molida para obtener un pequeño tamaño de partículas. El catalizador, por ejemplo dicianidamida, en forma de polvo es añadido luego a la
- 280.- resina molida y el material combinado es mezclado y molido en polvo fino mediante un molino adecuado. In este momento se añade un material inerte de relleno, como por ejemplo dióxido de silicio coloidal. Luego, el polvo es fluidificado en un apartado fluidificador por procedimientos bien conocidos y se sumerge una
- 285.- pieza metálica, precalentada a unos 200° C., en la masa del polvo fluidificado. Después de mantenerse en ella durante un tiempo pre-determinado de acuerdo con el espesor de revestimiento que se desea, la parte metálica revestida es retirada y colocada en un horno de unos 200° C. hasta la conclusión del curado final (co-
- 290.- rrientemente unos 10 minutos).

Se hicieron ensayos para determinar las características de la composición de revestimiento de la presente invención constituida por el sistema de nuestros tres componentes, en comparación con varios otros tipos de composiciones de revestimiento que con-

295.- tienen resinas epoxídicas. En estos ensayos, se empleó la compo-



sición del Ejemplo I anterior para compararla con composiciones que contienen (a) resina epoxídica solamente, (b) la combinación de resina epoxídica con un 11% de formal de polivinilo, y (c) la combinación de resina epoxídica con un 20% de acrilato de polibutilo. Para todas estas composiciones se empleó la misma resina epoxídica. Cada una de las composiciones de ensayo contenía también un 4-5% de dicianidina en peso de la resina epoxídica y una pequeña cantidad de dióxido de silicio coloidal (menos del 3% del peso total) para hacerla adecuada para una aplicación de revestimiento fluidificado.

Las composiciones de resina de ensayo fueron reducidas a polvo y aplicadas luego por un procedimiento de fluidificación a paneles de acero en las mismas condiciones para producir una capa de revestimiento de 10 milésimas de pulgada. La observación de los productos acabados demostró que la resina del Ejemplo I proporcionaba un revestimiento esencialmente más uniforme y más liso que cualquiera de las otras resinas, mientras que la resina (b), que carecía de poliácrlato, producía el revestimiento de peor aspecto, caracterizado por una superficie extremadamente desigual y abultada de revestimiento.

En un ensayo de resistencia a los disolventes durante el cual las muestras correspondientes fueron sumergidas en una mezcla al 50-50 de acetato de etilo y de benceno durante una semana y secadas después la composición del Ejemplo I fué el único revestimiento que quedase esencialmente libre de las motas, burbujas y zonas hinchadas que caracterizaban los revestimientos de las otras composiciones. En este ensayo, la resina (c), que carecía de acetato de polivinilo, fué la que dió los peores resultados.

Unos duplicados de los paneles originales fueron ensayados en lo que concernía su resistencia a la abrasión por raspado em-

259036



pleando una bola raspadora de 1/16" cargada con 1550 gramos.

Este ensayo tendía a establecer el número de choques de la bola raspadora necesarios para desgastar el panel revestido hasta el metal desnudo, lo que quedaba demostrado por la realización de

- 330.- un circuito eléctrico al alcanzarse este punto. El revestimiento del ejemplo I resistió 3000 choques, la resina (c) 1500 choques, la resina (b) 600 choques y la resina (a) 600 choques, revelando una nota superioridad en la resistencia a la abrasión de la presente composición de 3 componentes en comparación con las composiciones de 1 y 2 componentes ensayadas.

Los ensayos de resistencia a los impactos realizados con los paneles de ensayo demostraron también la superioridad de la presente composición de 3 componentes en comparación con todos los otros materiales, comprobándose que el revestimiento de

- 340.- la presente composición no se saltaba en la zona de los impactos, como lo hacían todos los otros revestimientos de un ensayo realizado empleando la caída de un peso de 10 libras con un contacto de bola de 1/2" levantada hasta alturas de 10 pulgadas hasta 17 pulgadas. La resina (a) dió los peores resultados en este
- 345.- ensayo y se caracterizó por el levantamiento del revestimiento sobre el substrato inmediatamente alrededor de la zona de impacto.

Por consiguiente, es evidente que la composición de resina de tres componentes de la presente invención proporciona un ma-

- 350.- terial de revestimiento que tiene una extremadamente deseable combinación de propiedades eléctricas, químicas y mecánicas que la hacen adecuada para una gran variedad de aplicaciones, particularmente en los casos en que el deterioro debido a impacto físico o a efectos de abrasión y la corrosión constituyen un
- 355.- problema importante en la conservación de equipos eléctricos.

Z. O. V.



El material descrito, por ejemplo, puede ser usado ventajosamente para revestir recipientes, soportes, colgaderos y similares de equipos como los transformadores, capacitadores, interruptores y conmutadores.

- 360.- Como se ha visto, la composición descrita da resultados particularmente buenos cuando se aplica por procedimiento de revestimiento fluidificado. Sin embargo, la invención no se limita a ello y pueden obtenerse resultados satisfactorios con material base cualquiera mediante otras aplicaciones, como por ejemplo pulverización o aplicación con brocha o de otra forma de la composición descrita, disuelta o en dispersión en un adecuado disolvente u otro vehículo, como por ejemplo bicloruro de etileno-acetona. En un ejemplo típico, 30 partes de la resina del ejemplo II fueron disueltas en 30 partes de acetona y 90 partes de bicloruro de etileno. Se obtuvo por pulverización una buena capa de 0.5 milésimas de pulgada. Este revestimiento fue secado al aire durante 30 minutos y curado durante 30 minutos a 160° C., obteniéndose un acabado resistente y duradero.

N O T A.-

- 375.- Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por veinte años, son los siguientes:
- 1º.- Un procedimiento para la obtención de una composición de revestimiento a base de resina sintética, especialmente adecuada para la aplicación desde una capa fluidificada, caracterizado por comprender una resina epoxídica que contiene el producto de reacción de un fenol polihídrico y una epihalohidrina, una resina de acetal de polivinilo, y una resina de poliacrilato.

259038



385.- 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado por estar presentes los componentes en cantidades del 25 al 94,5 en peso de una resina epoxídica que contiene el producto de reacción de un fenol polihídrico y una epihalohidrina del 1 al 25,5 en peso de una resina de acetal de polivinilo y del 5 al 70,5 en peso de una resina de poliacrilato.

390.- 3º.- Un procedimiento según los puntos 1º y 2º, caracterizado por estar presentes los componentes en cantidades del 65 al 85,5 en peso de una resina epoxídica que contiene el producto de reacción de un fenol polihídrico y una epihalohidrina del 4 al 10,5 en peso de una resina de acetal de polivinilo y del 10 al 25,5 en peso de una resina de poliacrilato.

400.- 4º.- Un procedimiento según los puntos precedentes, caracterizado por comprender un 75.5% en peso de una resina epoxídica que tiene un equivalente epoxídico de 905 a 985, un 5.6% en peso de formal de polivinilo y un 18.9% en peso de acrilato de polibutilo.

5º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA COMPOSICIÓN DE REVISTRIENTO A BASE DE RESINA SINTÉTICA", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 404 líneas.

Madrid, 16 JUN. 1936
GENERAL ELECTRIC COMPANY.

P. A.