

269018

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 Angel HERNANDEZ LOPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS A BASE DE POLIESTERES Y ORGANOPOLISILOXANOS".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a materiales resinosos, y hace referencia particular a composiciones, completamente reactivas de copolímeros sintéticos, conteniendo organopolisiloxanos.

5. Los materiales resinosos utilizados como aislantes para los aparatos eléctricos y en la preparación de artículos moldeados y colados, han de tener una elevada resistencia mecánica y termoestabilidad a las elevadas temperaturas que frecuentemente se encuentran en el uso de tales aparatos y artículos. Re-
- 10.



269018

- ferente a los aparatos eléctricos, por ejemplo, el material resinoso aplicado a los mismos, para ser totalmente satisfactorio como aislante, debe, entre otras cosas, ser relativamente flexible para soportar los
5. esfuerzos normales de tracción, contracción y desgaste, debe aguantar cambios bruscos de temperatura, ha de poseer una elevada resistencia dieléctrica, y debe experimentar, en caso de haberla, poca descomposición durante el trabajo del aparatos a temperatura elevada.
10. Hasta ahora se han propuesto varias clases de materiales resinosos para uso como aislante en aparatos eléctricos. Las resinas de poliésteres, por ejemplo se han usado con diversos grados de éxito. Sin embargo, las resinas de poliésteres en general, no
15. tienen la termoestabilidad que sería de desear a las elevadas temperaturas que se encuentran frecuentemente en el uso de tales aparatos. Las resinas de silicona, por otra parte, tienen una excelente termoestabilidad, pero a elevadas temperaturas, no tienen
20. la resistencia mecánica de las resinas de poliéster. Algunas resinas de silicona comerciales, por ejemplo, son relativamente duras y rígidas y tienen una resistencia mecánica satisfactoria a la temperatura ambiente pero se reblandecen y toman un aspecto como de galleta cuando se calientan a las temperaturas máximas de
25. uso de cierto material eléctrico.

Se ha intentado mezclar ciertas resinas de poliéster y de silicona en un esfuerzo de obtener un



269018

solo producto con las mejores características de los otros dos. Estos esfuerzos, sin embargo, no han resultado del todo satisfactorios, debido a la inherente incompatibilidad de las resinas de poliéster con las resinas de silicona.

5.

El objeto de la presente invención, es proporcionar composiciones resinosas completamente reactivas de copolímeros sintéticos, incorporando grupos organopolisiloxanos, que poseen una termoestabilidad extremadamente elevada y unas características de resistencia mecánica particularmente buenas, incluso a elevadas temperaturas.

10.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones resinosas completamente reactivas de copolímeros sintéticos, incorporando grupos organopolisiloxanos, para aplicar a aparatos eléctricos, las que, cuando se aplican, proporcionan un material aislante con notables propiedades físicas y eléctricas.

15.

20.

Generalmente, las composiciones resinosas completamente reactivas de copolímeros sintéticos de la presente invención, comprenden: (A) de 50 a 80% en peso, de un producto obtenido haciendo reaccionar

25.

(a) un órgano con al menos dos radicales oxihidrocárburohidrolizables por molécula, estando dichos radicales situados en los átomos finales de silicio del organopolisiloxano y todos los demás substituyentes orgánicos de los átomos de silicio, siendo grupos hidro-

269010

30 JUN



- carburo, con (b) un poliéster insaturado conteniendo al menos, tantos grupos hidroxilo alcohólicos, como radiales oxihidrocarburo hidrolizables hay en los átomos finales del organopolisiloxano, y (B) 50-20% en peso, de al menos un monómero reactivo líquido insaturado, con el grupo  $>C=C<$
- 5.

- Los organopolisiloxanos ( a los que a partir de ahora se denominará, por conveniencia, "siloxanos") utilizados para la preparación de las composiciones de la presente invención, incluyen las substancias con la unidad estructural Si-O-Si. Los siloxanos apropiados incluyen sólo los que tienen al menos, dos radicales oxihidrocarburo hidrolizables, representados por la fórmula general RO-, por molécula, con al menos uno de dichos radicales situado en cada uno de los átomos finales de la molécula de siloxano. Los radicales oxihidrocarburo comprenden el material seleccionado del grupo formado por los radicales oxialquilo y oxiarilo. Cuando RO- es un grupo oxialquílico, el radical alquílico R, puede ser primario, secundario o terciario, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, hexilo, etc. Cuando RO- es un grupo oxiarílico, el radical arilo R, puede ser un fenilo, o un fenilo substituido. Se prefiere utilizar los siloxanos en los que el radical hidrolizable es un oxialquilo en el que el radical alquilo es primario, y contiene 1-8 átomos de carbono por molécula.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

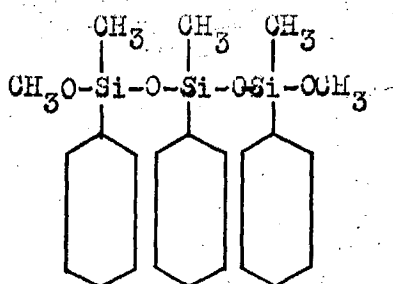




209018

aralquíflicos, como, por ejemplo, benzilo, feniletilo, etc.; alquioxipolisiloxanos alquíflicos y aríflicos mezclados, como etilo-fenilo, metilo-fenilo, y parecidos; alquioxipolisiloxanos cicloalifáticos, por ejemplo, como el ciclohexil-alquioxipolisiloxano; alquioxipolisiloxanos alifáticos insaturados, por ejemplo, vinilo, alilo, y los alquioxipolisiloxanos parecidos. También entran en el campo de la presente invención los órganopolisiloxanos con grupos o átomos substituidos en los grupos orgánicos, por ejemplo, halógenos, etc. Una substancia que se ha encontrado extremadamente apropiada para la presente invención, es trimetiltrifenildimetanoxitrisiloxano, con la estructura siguiente:

15.



20.

Para producir las nuevas composiciones polies-téricas de silicona, modificadas, de la presente inven-ción, se hace reaccionar un siloxano del carácter que se acaba de describir con un poliéster insaturado que tiene al menos tantos grupos hidroxilo alcohólicos co-mo radicales oxihidrocarburo hidrolizables hay en los átomos finales de silicio del siloxano. La reacción esencial es la de intercambio de éster. Cuando se em-plea un alquioxipolisiloxano, dicha substancia y el



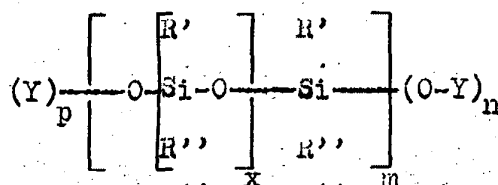
269018

poliéster se mezclan y calientan juntos a una temperatura de 130-200° C hasta que ya no se produce más alcohol. Puede emplearse un gas inerte como nitrógeno, anhídrido carbónico u otros parecidos, para ayudar al arrastre de los vapores del alcohol de bajo punto de fusión formado. También pueden emplearse técnicas azeotrópicas de destilación, si se prefiere.

5.

Las composiciones modificadas de poliéster de silicona de la presente invención, tienen la siguiente estructura:

10.



donde R' y R'' son radicales hidrocarburo, x representa un entero de 1 a 7, m, n, y p son al menos 2, e Y representa el radical de una molécula de un poliéster hidroxilado, con más de dos grupos hidroxilo menos.

15.

Los poliésteres insaturados apropiados para emplear en la presente invención comprenden los productos de reacciónseleccionados del grupo consistente en (1) al éster obtenido de la reacción entre al menos una substancia escogida del grupo consistente en los ácidos isoftálico y tereftálico, con al menos un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta, y al menos un polialcohol, y (2) el ácido semiéster obtenido por reacción entre al menos un éster polialcohólico de un ácido graso hidroxilado e insaturado, con al menos un ácido dicarboxílico

20.

25.



269018

insaturado etilénicamente en alfa y beta, y anhídridos de los mismos.

5. Cuando el poliéster insaturado seleccionado para reaccionar con el siloxano, comprende (1) el éster obtenido mediante reacción de los ácidos isoftálicos o tereftálico con un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado en alfa y beta, y un polialcohol, se prefiere preparar este éster empleando un polialcohol de punto de fusión suficientemente elevado para que esterifique con el ácido isoftálico o tereftálico, que precisan de una temperatura de reacción de

10. 240°C-260°C para una esterificación apropiada. Como ejemplos de polialcoholes especialmente apropiados para utilizar de acuerdo con la presente invención, tenemos:

15. 2,2-di-para-hidroxietanoxifenil-propano, 2,2-di-para-hidroxietanoxietanoxifenil-propano, 2,2-di-para-hidroxi-propanoxifenil-propano, 2,2-di-para-hidroxi-propanoxifenil propano; 2,2,-di-para-hidroxietanoxidifenil propano, y los difeniloles parecidos.

20. Cuando se emplean estos polialcoholes de elevado punto de fusión, los materiales resinosos de poliéster descritos, pueden prepararse de acuerdo con las técnicas de esterificación normales, como, por ejemplo, calentando el ácido isoftálico o tereftálico, el ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente y el polialcohol, bajo reflujo, y si se desea, en presencia de un catalizador de esterificación.

25.

269018



- Se consigue la esterificación más completa cuando se emplean procedimientos azeotrópicos de destilación para ir separando el agua formada durante la reacción. La separación del agua durante la esterificación puede facilitarse llevando a cabo la esterificación en presencia de un líquido orgánico tal como nafta de alto punto de ebullición o similar, o haciendo pasar un gas inerte, como nitrógeno o anhídrido carbónico, a través de la mezcla en reacción.
- 5.
10. Si se prefiere, para preparar los poliésteres, en vez de utilizar los polialcoholes de alto punto de ebullición, pueden emplearse otros de punto más bajo. Cuando se usan polialcoholes de menor punto de ebullición, es preferible hacerlos reaccionar primero con un equivalente medio molar de un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta a una temperatura relativamente baja, 140-180°C después de lo cual, el polialcohol semiéster resultante se hace reaccionar con ácido isoftálico o tereftálico a temperaturas mayores, 230-260°C, para verificar la reacción de esterificación completamente. Son ejemplos de polialcoholes de bajo punto de fusión apropiados, etilenglicol, propilenglicol, neopentilenglicol, etc.
- 15.
- 20.
25. Es esencial al preparar los materiales resinosos de poliéster, que al menos un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta o anhídridos de los mismos, sean empleados en procurar enlaces insaturados para copolimerizar los poliésteres

26 9018



5. con el monómero insaturado líquido reactivo, que seguidamente se describe con más detalle. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados y anhídridos de los mismos, apropiados para este propósito, los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacónico, aconítico, y los anhídridos maleico y citracónico. Dichos ácidos y anhídridos pueden usarse solos, o en cualquier mezcla deseada de dos o más.

10. Si se prefiere, en vez de hacer reaccionar el siloxano con la resina de poliéster descrita, puede hacerse reaccionar con (2) el producto de reacción ácido semiéster, obtenido de la reacción de al menos un éster polialcohólico de un ácido graso insaturado hidroxilado, tal como aceite de castor, con al menos un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta o un anhídrido del mismo, tal como anhídrido maleico. Seguidamente se expone un ejemplo de la preparación del producto de reacción ácido semiéster:

20. Se mezclan unas 30 partes en peso de aceite de ricino, con unas 10 partes en peso de anhídrido maleico, y se calienta la mezcla a una temperatura de 100-140°C durante 2-4 horas. El producto ácido semiéster obtenido, tiene una consistencia parecida a la melaza.

25. El semiéster completamente ácido es particularmente satisfactorio para utilizar de acuerdo con la presente invención, sin embargo, el producto de

30 JUN



269018

- la reacción de, por ejemplo, anhídrido maleico y aceite de castor, puede prepararse en proporciones tales, que no todos los tres grupos hidroxilo del aceite de castor, resulten esterificados. Se obtienen buenos resultados, por ejemplo, cuando un término medio de dos grupos hidroxilo por molécula de aceite de ricino son esterificados, aunque al menos, debe esterificarse un término medio de un grupo hidroxilo por cada molécula de aceite.
- 5.
10. Para preparar el producto de reacción ácido semiéster (b), se prefiere el anhídrido maleico como el ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta, a causa de su disponibilidad y elevada reactividad. Sin embargo, los anhídridos maleicos monosustituídos son igualmente útiles, como el anhídrido citracónico, para reemplazar todo o parte del anhídrido maleico. Los ácidos maleico, fumérico, citracónico, y parecidos, pueden hacerse reaccionar fácilmente, ordinariamente con una temperatura superior a la que se necesita para los anhídridos.
- 15.
- 20.
25. Para la reacción de esterificación, el aceite de ricino es un éster de ácido graso insaturado hidroxilado, de un polialcohol, económico y fácilmente disponible. La reacción puede efectuarse empleando los ésteres del ácido ricinoleico con etilen-glicol, propilen-glicol, glicerina y otros polialcoholes para reemplazar parte o todo el aceite. En algunos casos los ésteres del ácido monohidroxiesteárico y dihi-



26 901 830 JU

droxiesteárico con polialcoholes puede mezclarse con el aceite de ricino o su equivalente.

- Entonces se disuelve de 50% a 80% en peso de (A) el poliéster de silicona, insaturado y modificado
5. preparado como se ha descrito, en 50% a 20% en peso de (B) un monómero reactivo insaturado líquido con el grupo  $>C=C<$  para producir una composición resinosa fluida que se polimerizará completamente al calentarla en presencia de uno o más catalizadores de polimerización de tipo catalítico.
- 10.

- Son ejemplos de monómeros reactivos insaturados líquidos con el grupo  $>C=C<$  y apropiados para utilizar de acuerdo con la presente invención, el monoestireno, vinil-tolueno, alfa-metilestireno, 2,4-di-cloroestireno, parametilestireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, ftalato de dialilo, succinato de dialilo, maleato de dialilo, alcohol metálico, acrilonitrilo, metil-vinil cetona, éter dialílico, metilacrilato de butilo, acrilato de alilo,
15. crotonato de alilo, 1,3-cloropreno, y divinil-benceno, así como mezclas de dos o más cualesquiera de dichos monómeros.
- 20.

- Son ejemplos de catalizadores de polimerización del tipo vinílico apropiados para su uso en las composiciones de la presente invención, el peróxido de benzolilo, peróxido de lauroilo, peróxido de metil-etil-cetona, hidropéroxido de t-butilo, ascari-
25. dol, perbenzoato de butilo terciario, diperftalato

269008



- de diti-butilo, ozónidos, y parecidos. Tales catalizadores pueden emplearse en cantidad de 0.1% a 2% en peso del total de la composición. Son aceleradores apropiados, los deshidratantes, como el naftaleno de cobalto, y los compuestos de hidrógeno, carbono y nitrógeno, seleccionados del grupo formado por los compuestos de azometino, compuestos poliamínicos con al menos un grupo amino en un terminal primario, y los productos aldehídicos de reacción de tales compuestos.
- 5.
10. Las composiciones polimerizables que se pueden obtener de acuerdo con la presente invención, ordinariamente no pueden almacenarse satisfactoriamente estando mezclados, ya que la reacción de polimerización tiene lugar incluso a la temperatura ambiente, en un período de tiempo relativamente corto. Para solucionar o disminuir substancialmente esta dificultad, ordinariamente se prefiere incorporar una cantidad relativamente pequeña de uno o más inhibidores de polimerización, en la mezcla formada por el poliéster de silicona modificado y el monómero insaturado. Los inhibidores de polimerización apropiados para dicho propósito incluyen los fenoles sustituidos, y las aminas aromáticas. Como ejemplos más concretos de inhibidores de polimerización adecuados tenemos, hidroquinona, resorcino, tanino, alfa, beta-naftil-diamina simétrica, beta-naftil-diamina, p-fenilen-diamina, y otros parecidos. Se prefiere emplear el inhibidor en proporciones relativamente pequeñas. Así, pueden usarse can-
- 15.
- 20.
- 25.



tidades menores de 1.0%, siendo ordinariamente suficientes cantidades tan pequeñas como 0.01 a 0.1%

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de las composiciones resinosas de copolímeros

5. sintéticos, completamente reactivas, de acuerdo con la presente invención. Las partes que se dan son en peso, mientras no se indique otra cosa.

E J E M P L O 1

10. Parte (A).- Se introducen en un recipiente de reacción, unos, 2,5 moles de 2,2-di-parahidroxietanoxifenil-propano, y se calientan a 160°C-170°C. Luego se añade alrededor de un mol de ácido isoftálico, y la mezcla resultante se calienta hasta unos 250°C. La mezcla se conserva a dicha temperatura alrededor de
15. 5 horas, y luego se enfría hasta una temperatura de 150°C, añadiéndose entonces cerca de un mol de anhídrido maleico. La mezcla en reacción se calienta hasta 200°C, y se deja a esta temperatura durante 3 horas, aproximadamente.

20. Parte (b).- La resina insaturada de poliéster preparada en la parte A se mezcla con 0.53 moles de trimetiltrifenildimetanoxitrisiloxano a unos 180°C y se mantiene a esta temperatura durante unas 4 horas. La mezcla resultante se enfría entonces hasta una temperatura de 120°C y se añaden 0.05 partes de hidroquinona. Entonces se disuelven en 20 partes de monoestireno unas 80 de la mezcla resultante. De ello resulta
- 25.

269018



- una mezcla que es una composición resinosa que al ser mezclada con 0.5% de peróxido de benzolilo, como catalizador, y someterse al calor, la luz actínica, o a los dos, polimeriza en un copolímero termoestable, sólido y curado.
5. Se hace una colada de 3.2 mm de grueso, 51 mm de largo, y 38 mm de ancho, de una parte de la composición preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La colada se coloca en una cubeta de peso conocido y se envejece en un horno a humedad constante y a la temperatura de 225°C. Al cabo de 760 horas la colada había experimentado una pérdida de peso de sólo 14%, indicando así su excepcionalmente elevada estabilidad térmica. La colada permanece rígida a lo largo de todo el ensayo, y no se producen ampollas, ni se agrieta. Antes del ensayo su color es amarillo claro y transparente. Después del ensayo, se observa que el color ha pasado a ser ámbar, pero todavía continúa siendo transparente. Las coladas separadas de resinas de silicona o de poliésteres, sólo, no presentan estas características tan deseables. Las resinas de silicona, por ejemplo, se vuelven algo gomosas al calentarlas, y terminan por agrietarse, mientras que las resinas de poliésteres se descomponen, dando unas partículas pulverulentas, cuya mayor parte termina por volatilizarse.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2

Se sigue el mismo procedimiento que en el

2690.8



ejemplo 1, excepto que en la parte A se substituye el ácido tereftálico por ácido isoftálico. El copolímero resinoso curado, es estable a las altas temperaturas como la del ejemplo 1.

5. EJEMPLO 3

Se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 1, excepto que en la parte A se emplea maleato de aceite de ricino en vez de la resina básica de poliéster. El copolímero resinoso curado es tan estable a las elevadas temperaturas como el del ejemplo 1.

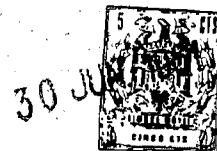
,10.

Las composiciones de la presente invención pueden mezclarse con hasta su misma cantidad en peso, de diversos sólidos de relleno, tales como sílice, fibras de vidrio desmenuzadas, fibras de asbesto, wollastonita, vidrio pulverizado, óxido de hierro, dióxido de titanio, arcillas como bentonita, caolín y arcilla de catalpa, óxido de aluminio, silicatos inorgánicos, y grafito.

15.

Serán independientes del objeto de la invención los detalles accesorios del procedimiento, por quedar todos ellos comprendidos en el espíritu de las siguientes reivindicaciones.

20.



26 9018

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Procedimiento para la obtención de resinas a base de poliésteres y organopolisiloxanos, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar por calentamiento a 130°-200°C (a) un organopolisiloxano con al menos dos radicales oxihidrocarburo hidrolizables por molécula, siendo todos los demás grupos orgánicos de los átomos de silicio, grupos hidrocarburo, y estando los citados grupos oxihidrocarburo localizados en los átomos finales de silicio del organopolisiloxano, y (b) una composición insaturada de poliéster con al menos tantos grupos hidroxilo alcohólicos, como radicales oxihidrocarburo tiene hidrolizables el organopolisiloxano, siendo dicho poliéster insaturado, escogido entre el grupo consistente en (1) ésteres obtenidos de la reacción de una substancia seleccionada del grupo formado por los ácidos isoftálico y tereftálico, con un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente en alfa y beta, y un polialcohol, y (2) el semiéster de ácido obtenido de la reacción de un éster polialcohólico de un ácido graso insaturado hidroxilado, con un compuesto seleccionado del grupo formado por los ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente en alfa y beta y anhídridos de los mismos, ha-



269018 2690 830

biendo reaccionado dichos radicales oxihidrocarburo hidrolizables, con los citados grupos hidroxilo del poliéster, siendo el producto resultante disuelto en 50% a 20% en peso de un monómero insaturado reactivo líquido, que presenta el grupo  $>C=O<$

5.

2. Procedimiento para la obtención de resinas a base de poliésteres y organopolisiloxanos, según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución obtenida es calentada en presencia de al menos un catalizador de polimerización de tipo vinílico.

10.

3. Procedimiento para la obtención de resinas a base de poliésteres y organopolisiloxanos, según la reivindicación 1, caracterizado porque el semiéster de ácido es obtenido por el producto de reacción entre ácido isoftálico y anhídrido maleico con 2,2-dipara-hidroxietanoxifenil-propano, y habiendo reaccionado los citados radicales oxihidrocarburo hidrolizables con los citados grupos hidroxilo del poliéster.

15.

4. Procedimiento para la obtención de resinas a base de poliésteres y organopolisiloxanos.

20.

La presente memoria descriptiva consta de diez y ocho hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 30 de junio de 1961.

Angel HERNANDEZ LOPEZ

I. PONTI

p.a.