

26 JUL 1963



P.- 24.472

W E. 34.419
Stable Insulating Resin

286984

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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 Beula Road, Churchill Boro, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América. por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE
OXIDOS DE METILENDIFENILO POLIMERIC "-----

El presente invento se refiere en general a la preparación de una nueva clase de compuestos polímeros resinosos y, más particularmente, a una nueva clase de compuestos de óxido de metilendifenilo polímeros y a su preparación.

Los polímeros resinosos de acuerdo con el presente invento tienen utilidad particular a temperaturas relativamente altas como aislantes eléctricos y como agentes de adhesión para laminados.

Los nuevos polímeros resinosos del inven-



to se caracterizan por una elevada estabilidad térmica y oxidativa, buenas propiedades formadoras de película, tenacidad y otras propiedades que les hacen excepcionalmente adecuados para empleo como revestimientos para alambres, resinas de moldeo y de laminado, películas para aislamiento eléctrico o uso mecánico, componentes de barnices, etc.

Con los progresos de la técnica, se ha ido haciendo cada vez más necesario disponer de materiales dotados de buenas propiedades aislantes a elevadas temperaturas. Se aspira a que este aislamiento dé resultado satisfactorio a temperaturas elevadas y durante períodos de tiempo prolongados. La necesidad de tal aislamiento de alta temperatura se ha acentuado por las mayores velocidades, temperaturas, etc. inherentes a los experimentos que actualmente se llevan a cabo en aviación, exploraciones espaciales, misiles, etc.

Hasta la fecha no ha podido disponerse de materiales orgánicos realmente satisfactorios para uso en aislamiento eléctrico, laminados de alta temperatura, distribución de fuerza, etc. Por otra parte, los materiales inorgánicos de aislamiento padecen de ciertas características inconvenientes que dificultan su utilidad final. Incluso en el caso del llamado equipo estático, se ha presentado un grave problema al procurar materiales aislantes capaces de operar a temperaturas de la clase H, es decir, de 180° o mayores.

El objeto principal del presente invento es proporcionar materiales aislantes resinosos orgánicos caracterizados por su facultad de actuar a tempera

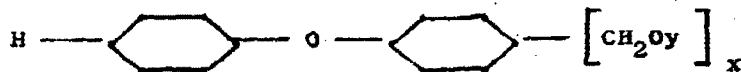


turas relativamente elevadas, es decir, de 180° o más,
y adecuados como componentes de esmaltes o laminados.

En un sentido general, el invento se ba
sa en el hecho conocido de que, de los compuestos orgá
nicos cíclicos disponibles, los de máxima estabilidad,
desde el punto de vista térmico, son los derivados de
una configuración de anillo bencénico. En otro tiempo,
la mayoría de las dificultades emanaban del hecho de que
muchos de estos materiales tenían una reactividad quí
mica pequeña. Igualmente, desde un punto de vista quí
mico, se ha reconocido que los compuestos bencénicos
unidos entre sí por enlaces éter proporcionan composi
ciones excepcionalmente estables. Las dificultades evi
dentes para los expertos en ésta técnica derivan del he
cho de que tales composiciones sólo pueden obtenerse,
en forma polímera, como muestras de laboratorio.

El presente invento deriva del descubri
miento de que pueden prepararse fácilmente éteres dife
nílicos resinosos en forma polímera a partir de materia
les comercialmente disponibles a costes comercialmente
convenientes.

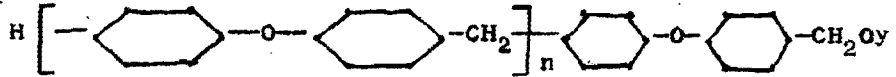
De modo específico, las composiciones de
éter difenílico polímeras del invento tienen la configu
ración monómera general



donde y es un sustituyente alcohílico bajo que tiene de
1 a 4 átomos de carbono y x tiene un valor promedio
desde 0,8, aproximadamente, a 3, aproximadamente. Los



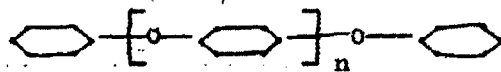
polímeros derivados de estos monómeros tendrán la fórmula general



5 donde n es un entero de 1, aproximadamente, a 9, aproximadamente.

Por las fórmulas anteriores, se verá que los enlaces metileno que establecen la unión entre los componentes éter difenílico derivan de la presencia, en los compuestos monómeros, de uno o más grupos alcoximetílicos sustituyentes sobre los éteres difenílicos. La presencia de los grupos alcoximetílicos, en peso por ciento, conviene que sea entre los límites de 17, aproximadamente, y 32, aproximadamente, para dar composiciones polímeras caracterizadas por su estabilidad térmica extraordinaria. Los monómeros más económicos son los que contienen grupos metoximetilo y, por tanto, son los preferidos. Sin embargo, en lugar de los grupos $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, debe sobreentenderse que es perfectamente posible emplear grupos funcionales $-\text{CH}_2\text{O}\gamma$ donde γ es un radical alifático o sustituido de tamaño mayor que $-\text{CH}_3$ y preferiblemente no mayor que $-\text{C}_4\text{H}_7$.

Se sobreentenderá también que pueden emplearse, en lugar del óxido difenilo arriba descrito, sus homólogos superiores que tienen la fórmula empírica



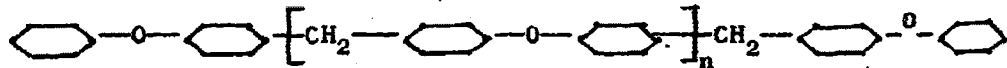
30 donde n puede ser cualquier número entero pero corrientemente está comprendido entre 1 y 3.

286984



O bien, puede ser conveniente emplear como molécula básica, en lugar del óxido de difenilo mismo, un polímero termoplástico del mismo que tiene la fórmula general

5



10

Ha resultado totalmente inesperado el hecho de que, por ejemplo, los grupos metoximetilo - CH₂OCH₃ podrían servir como miembros funcionales ya que la mayoría de los éteres se consideran inertes. Pero, se encontró que, en presencia de catalizadores relativamente suaves, estos grupos sustituyentes reaccionan con átomos de hidrógeno anulares de otras moléculas de óxido de difenilo para dar un polímero. Una característica conveniente de la reacción reside en el hecho de que la única sustancia volátil que se desprende durante la reacción de polimerización de condensación es el metanol, que es relativamente inocuo para el equipo y para las propiedades de la resina producida.

15

20

25

30

Los catalizadores que pueden emplearse para realizar la reacción a partir de los monómeros hasta la "Fase B" y por tanto hasta la final de polímero termoendurecible son de cuatro tipos generales: (1) catalizadores Friedel-Crafts tal como AlCl₃, ZnCl₂, BF₃, etc; (2) sólidos tal como sílice, tierras de diatomeas, bentonitas, etc.; (3) algunos metales en forma de sus quelatos orgánicos solubles, particularmente acetilacetona to férrico; y (4) ácidos solubles, tal como ácido p-toluenosulfónico. Los catalizadores pertenecientes a los gru

280966



pos (2) y (3) requieren generalmente que haya presente algo de HCl como co-catalizador o acelerador. La cantidad necesaria de HCl está comprendida entre los límites de 0,1%, aproximadamente, y 1,0% en peso del catalizador. Sin embargo, el HCl no es por sí mismo catalizador para la reacción. Puede añadirse HCl gaseoso como acelerador, pero el método preferido consiste en añadir una cierta cantidad de óxido de clorometildifenilo para originar la cantidad deseada de ácido in situ. Teóricamente, se supone que el efecto del HCl es únicamente el de cambiar los catalizadores del grupo (2) o (3) en ácidos de Lewis que están comprendidos dentro del grupo (1). Así, por ejemplo, el acetilacetato férrico puede convertirse en cloruro férrico. La sílice puede tener el HCl adsorbido sobre su superficie y el hierro u otro metal presente como impureza, estará disponible como cloruro férrico. Indudablemente, hay alguna correlación entre las impurezas presentes en o sobre los catalizadores sólidos del grupo (2) y su actividad. Los catalizadores de los grupos (1) y (4), sin embargo, no requieren ningún co-catalizador ni acelerador. Los catalizadores pueden emplearse en cantidades de 0,008%, aproximadamente, a 20%, aproximadamente, del peso de monómero, según el que se haya empleado en cada caso particular.

Para preparar las nuevas composiciones resinosas polímeras del invento, se carga la cantidad deseada de óxido de metoximetildifenilo (denominado en las líneas que siguen MMDPO) en una vasija de reacción adecuada y se añade sobre el mismo la cantidad necesaria



76

de catalizador. Se calienta la mezcla de reacción a unos 90-140°C. hasta que el producto de reacción alcanza una viscosidad de, aproximadamente, 3.000 - 5.000 centipoises a 90-105°C. Por ejemplo, a una temperatura de unos 105°C, la reacción está terminada en 3-7 horas, aproximadamente, es decir, aproximadamente 80-90% de los grupos metoximeto reactivos han reaccionado para formar esencialmente puentes metilénicos. Las temperaturas por debajo de unos 90°C. favorecen la reacción con demasiada lentitud para que puedan ser practicables. Por otra parte, a temperaturas por encima de unos 140°C, la reacción es tan rápida que no se puede controlar en el equipo que más corrientemente se emplea. Las resinas preparadas como se indica arriba tendrán, después de dilución, tiempos de gel promedios a 150°C de unos 3-8 minutos.

Los productos de reacción resinosos son solubles en varios disolventes orgánicos, tal como tolueno, benceno, xileno, nafta de alto punto de inflamación, etc.; incluyendo productos alifáticos y aromáticos clorados.

Al aplicarlos, los productos pueden endurecerse hasta el estado final de endurecimiento por la acción del calor solamente, o por la acción del calor y la presión, como sucede en el caso de los tratamientos de laminación. Normalmente se emplean temperaturas del orden de unos 150°C a unos 200°C. o más. Los polímeros endurecidos finales tienen propiedades notables de estabilidad térmica, aislamiento eléctrico y resistencia del pegado.

El invento se ilustrará con más detalles

235984



por los ejemplos específicos siguientes.

EJEMPLO I

5 Se cargaron 1000 partes de monómeros MMDPO,
con un contenido de metoximetilo de 17%, en una vasija
de reacción provista de un agitador y un calentador ex
terno. Los monómeros tenían un contenido de cloro hi-
drolizable residual de 0,8-1,5%, aproximadamente. Se
añadieron sobre los MMDPO 100 partes de sílice finamen
10 te dividida conteniendo indicios de impureza de hierro
(0,05 - 0,6%). La mezcla de reacción se calentó a 105°C
C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se había
alcanzado una viscosidad de unas 5000 centipoises. Lue
go se diluyó el producto resinoso con 250 partes de to
15 lueno. La resina tenía un tiempo de gel a 150°C de 3-
5 minutos.

Se introdujeron pares enrollados de alam
bres esmaltados con una resina de poliimida aromática
en la solución de resina hasta un espesor de revestimien
20 to de 0,005-0,007 cm. Después de endurecer a 200°C. du-
rante 1 hora, los alambres presentaban todavía una exce
lente resistencia dieléctrica por envejecimiento a tem-
peraturas elevadas. La vida de 100.000 horas extrapola
da, obtenida por extrapolación sobre un gráfico del re-
25 gistro de la vida dieléctrica de estas muestras en fun-
ción del recíproco de las temperaturas absolutas de en-
vejecimiento, acusó una temperatura de vida de 180°C. por
lo menos.

Se revistieron arrollamientos helicoidales
30 de alambre Nº 17, esmaltados con una resina de poliimida.



6

con la resina anterior hasta un espesor de revestimiento de 0,0127 cm. y se endurecieron durante 1 hora a 250°C. Los arrollamientos tenían una resistencia de unión de flexión (viga) de 20 kg. a temperatura ambiente y conservaban una resistencia de unión de 4,5 kg. medida a 150°C. durante 1500 horas por lo menos cuando se envejecieron a 250°C en aire según se ilustra en el dibujo adjunto.

5

E J E M P L O II

Se preparó una resina lo mismo que en el Ejemplo I empleando monómeros MMDPO con un contenido de cloro residual de menos de 0,1%. En este caso, el catalizador de sílice se pre-trató con HCl diluido en una cantidad en relación estequiométrica con su impureza de hierro y la solución se evaporó a sequedad sobre el catalizador.

10

15

Se diluyó la resina con xileno hasta una viscosidad de 40 centipoises y se revistió sobre tela de vidrio de 0,00254 cm. La tela tratada se calentó en una estufa a 150°C. durante 30 minutos, saliendo en estado flexible, seco y no pegajoso a temperatura ambiente. Se distribuyó mica en escamas sobre una capa de la tela tratada y se esparció por encima resina diluida. El disolvente se destiló súbitamente a 150°C. y luego se colocó una segunda capa de la tela tratada sobre la capa de mica. La cinta compuesta flexible se envolvió alrededor de un conductor en vueltas superpuestas. El conductor envuelto se calentó luego a 200°C. durante 1 hora para endurecer la resina. La resistividad eléctrica del aislamiento no resultó perjudicada por inmersión durante 48 horas

20

25

30

286984



en agua, en álcalis y ácidos 0,5 N y en disolventes. El aislamiento resistió repetidos tratamientos cíclicos des de la temperatura ambiente hasta 300°C. sin daño.

E J E M P L O III

5 Se preparó una resina como en el Ejemplo I, a excepción de que el catalizador empleado fué 0,025% de acetilacetato férrico. La resina presentaba propiedades excelentes de estabilidad eléctrica y térmica al ensayarla de modo análogo a como se hizo para la resina del Ejemplo I. Pueden emplearse cantidades de acetilacetato férrico hasta de 0,03% en peso de monómero, según sea la velocidad de reacción deseada.

15 Se obtuvieron resultados análogos empleando como catalizador 2% en peso de ácido toluenosulfónico. En este caso, la resinificación tuvo lugar a 150°C hasta llegar a una viscosidad de 3600 centipoises.

20 En otro caso, empleando 2% de BF_3 como catalizador, en forma de su complejo n-butyl éter, se obtuvo una resina parecida. Aplicando un revestimiento de barniz de esta resina sobre un alambre Nº 17 esmaltado con una resina poliéster modificada con amida y cocido durante 1 hora a 200°C., no se observó alteración en la resistencia de unión por inmersión durante 48 horas en Freon 22. Tela de vidrio impregnada con la resina y laminada a 140 Kg./cm² a 360°C., presentaba un factor de potencia de 60 ciclos (pérdida eléctrica tang. 5 x 100) de 0,3% a temperatura ambiente y 1,5% a 150°C.

E J E M P L O IV

30 Se mezcló monómero MMDPO que tenía un con

286984



tenido promedio de metoximetilo de 17% y menos de 0,1%
de cloro hidrolizable residual con 5% en peso de BF₃
etil eterato. La mezcla se empleó sin diluir para im-
pregnar tela de vidrio nº 181 hasta un contenido de so-
lución de, aproximadamente 1/3 del peso original del vi-
5 drio. La impregnación se realizó en un tratamiento de
inmersión múltiple en el que la tela se calentaba duran-
te 10 minutos a 150°C. entre cada dos inmersiones. La
tela finalmente tratada se calentó durante 25 minutos a
10 150°C. Se superpusieron hojas de la tela de vidrio im-
pregnada para dar un laminado acabado de un espesor de
0,31 cm. El montón resultante se prensó a 250°C. duran-
te 1 hora a 35-140 kg./cm² y se sometió a post-endure-
cimiento en un horno entre 300-300°C. con un aumento de
15 temperatura de 11°C. por hora. El producto laminado te-
nía una resistencia a la flexión inicial de 6327 Kg./cm²
a temperatura ambiente y 3.150 kg./cm² a 300°C. Conser-
va una resistencia a la flexión de más de 1.406 kg./cm²
medida a 300°C, durante más de 200 horas de envejecimien-
to en aire a 300°C.
20

E J E M P L O V

Se empleó la resina del ejemplo I para re-
vestir alambre rectangular esmaltado y redondo esmaltado,
25 cubierto con vidrio. Los alambres revestidos con resina
se calentaron a 100°C. durante 5 minutos hasta endurecer
parcialmente la resina. Después se almacenaron los alam-
bres a temperatura ambiente durante 6 meses. Cada uno
de los tipos de alambre se enrolló después con las vuel-
tas adyacentes de cada arrollamiento en contacto mútu-
30

286984



Los arrollamientos se calentaron durante una hora a 135°C; obteniéndose una unión entre alambres adyacentes que era excepcionalmente fuerte a temperatura ambiente. Endureciendo durante una hora más a 200°C., se obtuvo una unión que dió resistencia extraordinaria cuando se ensayó a 150°C. Este ejemplo ilustra la vida en almacén, la siguiente factibilidad, y las características de unión extraordinarias de las nuevas resinas del invento.

E J E M P L O VI

Se preparó una resina como en el Ejemplo I partiendo de MMDPO que tenía un contenido de metoximeto promedio de 32%. Se diluyó la resina con tolueno hasta obtener un barniz y se aplicó un revestimiento de la misma sobre alambres retorcidos esmaltados con una resina de poliimida aromática. El envejecimiento térmico de las muestras como en el Ejemplo I indicó que tenían una temperatura de vida de 100.000 horas de 205°C.

Así, pues, se observará que el nuevo grupo de composiciones resinosas del invento proporciona a la técnica materiales de alta temperatura que son notables en cuanto a su utilidad como barnices para tratamiento de conductores eléctricos, preparación de laminados y productos análogos. Además, las resinas pueden emplearse en la producción de varios artículos moldeados junto con cargas adecuadas. Las nuevas resinas se preparan fácilmente, tienen cualidades notables de "Fase B" y son convenientes desde el punto de vista económico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 11 de Mayo de 1962, bajo el nº 193.943

286984



se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

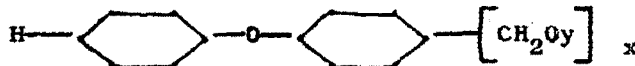
5

- N O T A -

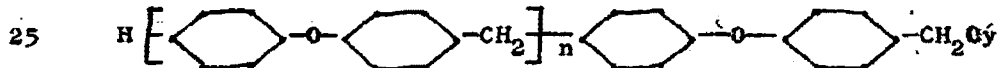
10

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

1. - Mejoras introducidas en la preparación de óxidos de metilendifenilo polimérico, derivado del monómero



20 donde y es un sustituyente alcohólico inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y x tiene como promedio un valor comprendido aproximadamente entre 0,8 y 3, caracterizadas porque dicho polímero por fórmula general



25 donde n es un número entero de 1 a alrededor de 9 en el punto en que de 80% a 90% aproximadamente de los grupos reactivos de alcoximetilo han reaccionado formando puentes esencialmente de metileno, y habiendo presente

30

286984

286984



en el polímero un catalizador de la reacción.

5 2.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el catalizador de la reacción forma parte del grupo que comprende los catalizadores de Friedel-Crafts, sílice, tierra de diatomáceas, bentonita, quelatos metálicos orgánicos solubles y ácido p-tolueno-sulfónico, estando presente dicho catalizador en la proporción de alrededor de 0,008% a aproximadamente 20%, basada en el peso del polímero.

10 3.- Mejoras según el punto 2, según las cuales el catalizador es sílice finamente dividida y en la proporción de alrededor de 2% a un 20% aproximadamente, basada en el peso del polímero.

15 4.- Mejoras según el punto 3, según las cuales hay presente un cocatalizador metálico en la proporción de alrededor de 0,01% a un 0,6% aproximadamente, basada en el peso de sílice.

5.- Mejoras según el punto 4, según las cuales el cocatalizador es hierro.

20 6.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual dicho sustituyente alcohólico inferior y de la fórmula del monómero es $-\text{CH}_3$ y en la fórmula general del polímero es $-\text{CH}_{2x}$, y en el cual aproximadamente el 85-90% de los grupos reactivos metoximetílicos han reaccionado formando puentes esencialmente de metileno.

25

7.- Mejoras en los conductores eléctricos aislados por medio de una capa de esmalte cubierta por una capa de un óxido de difenilo polimérico completamente curado, como el definido en cualquiera de los puntos

30

286984



1 a 6.

8.- Mejoras en los artículos laminados que comprenden una pluralidad de láminas u hojas apiladas de un tejido impregnado con un óxido de difenilo polimérico, habiendo sido dichas hojas impregnadas unidas entre sí con calor y presión, y comprendiendo dicho óxido de difenilo polimérico el preparado según los puntos 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

9.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE OXIDOS DE METILENDIFENILO POLIMERICICO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 JUL 1963

P. A.

286984