

299913



299913

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

a favor de Don Luis TRIBÓ BONJOCH, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Inmaculada, 47, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE AISLANTES".

- - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere al aislamiento eléctrico, y hace referencia particular a composiciones resinosas completamente reactivas de copolímeros sintéticos, apropiadas para utilizar en el aislamiento eléctrico de aparatos eléctricos incluyendo conductores, bobinados, arrollamientos, y similares.

5.

En la construcción de aparatos eléctricos, particularmente generadores de alta tensión y similares, los materiales aislantes deben tener bajas pérdidas eléctricas a las elevadas temperaturas que se desarrollan durante

10.



299913

el funcionamiento de estos generadores. El aislamiento debe asimismo poseer una alta termoestabilidad y deben sufrir, de ocurrir esto, una descomposición mínima a causa del funcionamiento a alta temperatura del aparato.

5. Hasta el momento presente han sido propuestas composiciones de resina copolimerizables para aislar aparatos eléctricos, como generadores de alta tensión. Sin embargo, algunas de estas composiciones se han encontrado que son defectuosas en algunas de las condiciones esenciales citadas. En general, por ejemplo, estas composiciones, o no tienen una termoestabilidad satisfactoria, o tienen grandes pérdidas dieléctricas, o relativamente grandes módulos de elasticidad, o desarrollan relativamente gran cantidad de calor durante la polimerización, por lo que se producen huecos y grietas, que producen en último término el fracaso del aislamiento.
- 10.
- 15.

20. El objeto de la invención es proveer una composición de resina completamente reactiva que, al aplicarse a aparatos eléctricos, proporcione un material aislante para los mismos que tenga unas notables propiedades físicas y eléctricas.

25. Otro objeto de la invención es proveer conductores eléctricos envueltos por un aislamiento sólidamente impregnante y consistente en una composición de resina sintética de copolímero curado.

De forma general, la composición resinosa de copolímero sintético completamente reactiva comprende (A) de 5 a 95% en peso de una resina poliéster obtenida por la



299913

- reacción de (a) el producto de la reacción de un difenol y un material seleccionado del grupo consistente en óxidos y haloidrinas de alqueno, teniendo este producto de reacción sólo dos grupos hidroxilo alcohólicos reactivos por molécula, con (b) al menos un ácido dicarboxílico saturado con al menos 4 átomos de carbono por molécula y anhídridos del mismo, proporcionando este ácido dicarboxílico un promedio de 4-12 átomos de carbono por molécula, y (c) al menos un ácido dicarboxílico eténico y anhídridos del mismo, siendo la proporción molar del (b) ácido dicarboxílico saturado al (c) ácido dicarboxílico eténico entre 1:1 y 8:1, y (B) de 95 a 5% en peso de al menos un monómero líquido, insaturado y reactivo, poseyendo el grupo $C=C$.

- Al preparar (A) la porción de resina poliéster de las composiciones copolímeras resinosas, se produce inicialmente (a) el producto de reacción de un difenol y un óxido o una haloidrina de alqueno. Estos productos de reacción pueden caracterizarse como ésteres hidroxialquílicos. Los fenoles apropiados para usar en la preparación de los éteres hidroxialquílicos de acuerdo con la invención, incluyen los que contienen dos grupos hidroxilo fenólicos por molécula. Se ha observado que los fenoles polinucleares son particularmente apropiados y éstos incluyen los que contienen dos grupos hidroxifenólicos unidos por enlaces entre carbonos, como, por ejemplo, el 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetil-metano (referido en lo sucesivo como bis-fenol "A"), 4,4'-dihidroxi-difenil-metil-metano, y 4,4'-dihidroxi-difenil-metano. También



299913

se ha hecho uso, en forma de mezcla con los citados fenoles polinucleares, de fenoles polinucleares en que los núcleos fenólicos están unidos por puentes de azufre, como, por ejemplo la 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfona.

5. El éter hidroxialquílico que sirve como material de partida puede prepararse, por ejemplo, por la reacción directa entre un óxido de alqueno, como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o similares, con el bis-fenol "A". Si se desea, los éteres hidroxialquílicos pueden prepararse también haciendo reaccionar una halohidrina de alqueno, por ejemplo clorhidrina de etileno, bromhidrina de etileno, clorhidrina de propileno, bromhidrina de propileno, clorhidrina de butileno, o similares, con una sal alcalina del bis-fenol "A".
- 10.
15. Cuando se usa un óxido de alqueno, la reacción puede verificarse agitando el bis-fenol "A" a una temperatura de 125-170°C mientras se añaden pequeños fragmentos del óxido de alqueno, hasta que se ha introducido la cantidad suficiente de éste. Si se desea, puede añadirse un catalizador como hidróxido sódico o potásico, o una amina básica, o ácido sulfúrico o fosfórico o similares, en pequeñas proporciones para ayudar al desarrollo de la reacción. El éter hidroxialquílico así obtenido puede separarse de forma conveniente mediante la destilación de los ingredientes de
20. bajo punto de ebullición.
25. Cuando se usa una halohidrina de alqueno, como la clorhidrina etilénica, la reacción puede ser llevada a cabo por calentamiento de la misma con una sal alcalina,

299913

F5 MA



- por ejemplo la sal sódica o potásica del bis-fenol "A" a una temperatura entre 60 y 120°C, en medio líquido, por ejemplo en agua o alcohol. La reacción termina ordinariamente una vez que la mezcla se ha calentado durante 1-6
5. horas a la temperatura indicada. El éter hidroxialquílico preparado de esta forma puede separarse de la mezcla de reacción por un procedimiento convencional de purificación por ejemplo, lavando el producto de reacción con agua para extraer el haluro alcalino, en este caso cloruro sódico,
10. y calentar seguidamente al vacío para eliminar los ingredientes con bajo punto de ebullición.

- Los éteres hidroxialquílicos preparados de acuerdo con el procedimiento descrito se esterifica entonces con (b) uno o más ácidos dicarboxílicos saturados que tengan al menos 4 átomos de carbono por molécula, o bien anhídridos de los mismos. La esterificación puede realizarse según métodos ordinarios, por ejemplo calentando el éter hidroxialquílico y el ácido dicarboxílico saturado a reflujo en presencia de un catalizador de esterificación, como
15. ácido clorhídrico, sulfúrico, bencenosulfónico, o similares.
- 20.

- Se obtiene una esterificación más completa si se emplea procedimientos de destilación azeotrópica para eliminar el agua formada durante la reacción. La eliminación de esta agua durante la esterificación puede realizarse llevando a cabo la reacción en presencia de un líquido orgánico volátil como tolueno, xileno, o similares.
25. El producto parcialmente esterificado que se obtiene puede

299913

5 M

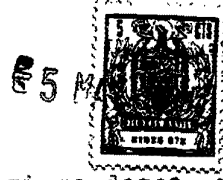


separarse de la mezcla de reacción por cualquier forma conveniente, por ejemplo mediante la destilación.

Son ejemplos de los ácidos dicarboxílicos saturados, o anhídridos de los mismos, apropiados para la esterificación descrita, los ácidos succínico, glutárico, 5. adípico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico, o anhídrido succínico. Estos ácidos pueden usarse solos o en cualquier mezcla que se desee, de dos o más.

El anterior producto esterificado se hace reaccio-
10. nar de nuevo con (c) al menos un ácido dicarboxílico etilénico, o anhídridos del mismo, para formar la porción completa de resina de las composiciones de la invención. Pueden citarse como ejemplos de ácidos dicarboxílicos eténicos utilizables, o anhídridos de los mismos los ácidos
15. maleico, fumárico, itacónico, mesacónico, aconítico y citracónico, y los anhídridos maleico y citracónico. Estos ácidos pueden emplearse en mezclas de dos o más cualesquiera, o bien solos.

Del 5 al 95% en peso de (A) el poliéster resinoso
20. preparado de esta forma se disuelve en 95-5% en peso de (B) un monómero reactivo líquido insaturado, que posea el grupo $C=C$, proporcionando una composición de resina flúida que polimerice completamente mediante calentamiento en presencia de uno o más catalizadores de adición de tipo
25. vinílico, por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de t-butilo, ascaridola, perbenzoato de t-butilo, diperftalato de di-t-butilo, azónidos, y catalizadores semejantes



299913

en una cantidad de 0,1-2% en peso, aunque, si se desea, pueden emplearse cantidades algo mayores o menores. También pueden usarse aceleradores de polimerización, como naftenato de cobalto y azometina. También puede efectuarse la polimerización mediante el empleo de luz actínica.

5. En general, las composiciones deben contener de 5 a 95% en peso de las resinas poliéster, y de 95 a 5% en peso del monómero líquido, siendo la proporción preferida, aproximadamente de 15% en peso de las resinas poliéster y 85% en peso del monómero líquido. Es solamente cuando la composición polimerizable de resina contiene los diversos ingredientes en las proporciones indicadas que las composiciones muestran las propiedades físicas y eléctricas mejoradas que se describen más adelante.

15. Las composiciones polimerizables que pueden obtenerse de acuerdo con la presente invención no pueden guardarse de ordinario una vez mezcladas, ya que la polimerización generalmente tiene lugar, incluso a temperatura ambiente, en un periodo de tiempo relativamente corto. Para minimizar o eliminar totalmente esta dificultad se prefiere incorporar una proporción relativamente pequeña de uno o más inhibidores de la polimerización en la mezcla de las resinas poliéster y el monómero reactivo insaturado. Los inhibidores de polimerización que pueden usarse de acuerdo con la invención incluyen los fenoles sustituidos y las aminas aromáticas. Ejemplos más concretos de estos inhibidores son la hidroquinona, resorcinol, beta-naftil parafenileno diamina, y similares. El inhibidor se prefiere em-

5 MAY



299913

plearlo en proporciones relativamente pequeñas. Así, puede usarse menos del 1%, aunque generalmente es suficiente de 0,01 a 0,1%.

- Son ejemplos de monómeros líquidos, reactivos e insaturados, poseyendo el grupo $C=C$ apropiados para emplear de acuerdo con la presente invención el monoestireno, 5. vinil-tolueno, alfa-metil-estireno, 2,4-dicloroestireno, parametil-estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, ftalato de dialilo, succinato de dialilo, maleato de dialilo, alcohol alílico, alcohol metálico, 10. acrilonitrilo, metil-vinil-cetona, éter dialílico, cloruro de vinilideno, metacrilato de butilo, acrilato de alilo, crotonato de alilo, 1,3-cloropreno, y divinil-benceno, así como mezclas de dos o más de estos monómeros.

15. En una realización preferida de este invento las resinas descritas son aplicadas a la fabricación de aislamientos complejos que contienen mica, particularmente en forma de cintas.

- Las cintas de mica empleadas en la preparación 20. del aislamiento complejo de esta invención pueden ser de moscovita, o bien de flogopita. Sin embargo, pueden emplearse otras formas de materiales aislante inorgánicos correspondientes o equivalentes a la mica, tanto naturales como artificiales. El tamaño de las laminillas de mica se 25. escoge de acuerdo con la aplicación. Para los aislantes del mayor grado eléctrico, las laminillas de mica deben ser de aproximadamente 2,5 cm. de diámetro, y mayores. Sin embargo, como saben perfectamente los técnicos en la mate-



299913

ria, las laminillas o fragmentos de mica son de tamaños extraordinariamente variados, incluso cuando se han clasificado estrechamente, y se han empleado con éxito mezclas de un tamaño medio de 2,5 cm. pero mezcladas con cantidades importantes de laminillas menores. El diámetro medio de las laminillas de mica debe pasar de 6 mm. si quieren obtenerse productos útiles.

El aislamiento de mica de la presente invención puede prepararse a mano o en una máquina convencional para laminar mica. Se aseguran buenos resultados empleando una máquina laminadora de mica, en la que una lámina de un material plegable de base, como papel fibroso, pasa debajo de una torre depositadora de mica que aplica un espesor de dos o tres laminillas de mica, por término medio, en la superficie del papel, con inspección manual para comprobar si existen espacios vacíos o escasamente cubiertos de la lámina de base y recubrirlos. Sobre las laminillas de mica se vierte, en cantidad suficiente para impregnarlas, una solución de la composición aglomerante de la presente invención, disuelta en un disolvente volátil, a fin de obtener soluciones con viscosidad de unos 10 poise o menos, conteniendo de 5 a 90% en peso de la composición adhesiva de resina. La lámina húmeda de mica se comprime con un rodillo para extender la solución de adhesivo entre las laminillas de mica y el material de base. Si es necesario, pueden aplicarse más capas de laminillas de mica. Se ha observado que una capa de mica aplicada de esta manera es adecuada para preparar cintas flexibles de mica para em-



299913

plear en maquinaria eléctrica de alta tensión, finalmente, se aplica encima una lámina del mismo material de la base, y se comprime ligeramente el aislamiento con un rodillo para extender el aglomerante de forma completa entre las laminillas de mica y humedecer las láminas de material base. El aislante compuesto se calienta entonces para evaporar el disolvente volátil, dejando prácticamente sólo la composición resinosa de adhesivo.

Los disolventes apropiados para disolver la composición resinosa adhesiva de la presente invención pueden elegirse entre los disolventes de baja viscosidad y bajo punto de ebullición, como tolueno, benceno, xileno, disolvente Stoddard, fracciones de hidrocarburos de petróleo con puntos de ebullición de 110-120°C o 135-165°C, alcohol etílico, alcohol isopropílico, metil-etil-cetona, acetato de amilo, ciclohexanol, formiato de metilo, lactato de etilo, etilenglicol, éter monoetílico, tetrahidrofurano, diisobutil-cetona, y mezclas de dos o más cualesquiera de estos compuestos. Es deseable que los disolventes se evaporen rápidamente cuando se calientan a una temperatura que no exceda aproximadamente de 150°C. La viscosidad de estos disolventes debe ser también menor de 2 poise a 25°C.

El aislamiento complejo de mica de la presente invención puede emplearse en forma de largas láminas o tiras. Sin embargo se ha determinado que para la preparación de conductores aislados para altos voltajes, lo más conveniente es cortar el aislamiento de mica en forma de cintas. Estas cintas pueden envolverse sobre conductores eléc-

299913

= 5 M



tricos con mayor facilidad y producen resultados mejores que los que pueden obtenerse con una lámina ancha. La anchura de las cintas puede ser de 12,7 a 5 cm. o más. Esta cinta se aplica sobre el conductor envolviéndola de forma que cada vuelta cubra en parte a la anterior.

5.

La composición de resina aglomerante utilizada en este caso comprende, más específicamente (A) de 10 a 90% en peso de una mezcla de poliésteres saturados que comprende (1) de 20 a 40% en peso de una resina poliéster que se

10.

ha obtenido haciendo reaccionar (a) aproximadamente un mol del producto de reacción de un difenol con un material seleccionado del grupo consistente en óxidos y halohidrinatos de alqueno, poseyendo este producto de reacción dos grupos hidroxilo alcohólicos y (b) aproximadamente 1 mol de al

15.

menos un ácido dicarboxílico insaturado y anhídridos del mismo y (2) de 80 a 60% en peso de la resina poliéster que se obtiene haciendo reaccionar (I) de 2 a 10 moles del producto de reacción de un difenol y un material escogida del grupo consistente en óxidos y halohidrinatos de alqueno, te-

20.

niendo dicho producto de reacción solamente 2 grupos hidroxilo reactivos por molécula, (II) de 1 a 9 moles de al menos un ácido dicarboxílico insaturado y anhídridos de los mismos, y (III) de 1 a 9 moles de al menos un ácido dímero, que se detalla más adelante y (B) de 90 a 10% en

25.

peso de un monómero líquido insaturado capaz de polimerización vinílica, con un punto de ebullición relativamente superior a unos 160°C.

Al preparar el anterior poliéster (2) se prefiere



299913

que el número total de moles de los componentes (II) y (III) sea igual al número de moles empleados del componente (I). Así, la proporción molar de los componentes ácidos (II) y (III) al producto de reacción (I) será aproximadamente de 1:1. Debe asimismo notarse que la proporción molar del componente (II) al (III) se encuentra en el intervalo de 9:1 a 1:9.

Son ejemplos de monómeros líquidos insaturados (B) que pueden emplearse en esta variante y que tienen un punto de ebullición superior a 160°C: ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, succinato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo, y fosfato de trialilo. Otros monómeros que pueden emplearse son ésteres de monoalcoholes y ácidos policarboxílicos insaturados capaces de polimerizarse con resinas poliéster insaturadas, por ejemplo, itaconato de dioctilo, itaconato de dibencilo, fumarato de dibutilo, y fumarato de dibencilo. También puede emplearse con resultados satisfactorios el cianurato de trialilo.

Al preparar las resinas poliéster (1) y (2) descritas, una porción del ácido dicarboxílico insaturado etilénico puede substituirse por al menos un ácido dicarboxílico saturado. Si se usa ácidos dicarboxílicos saturados, la proporción molar del ácido dicarboxílico saturado al ácido dicarboxílico insaturado puede ser de 1:1 a 8:1. Los ácidos dicarboxílicos saturados con los que tienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos saturados apropiados son los ácidos adípico,

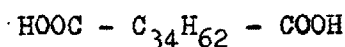
25 MAY



299913

pimelico, subérico, acelaico y sebácico. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos etilénicos apropiados son los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico y mesacónico, y el anhídrido maleico.

5. El ácido dímero (III) empleado en preparar el poliéster insaturado (2) proporciona una mejor flexibilidad y contextura a la composición de resina, y aumenta la temperatura de curado de la composición a su estado infusible e insoluble.
10. Los ácidos dímeros o ácidos dímeros insaturados que pueden usarse para preparar el poliéster insaturado (2) comprenden los ácidos grasos polimerizados derivados de ácidos insaturados por dimerización. Este constituyente consiste esencialmente en el producto de la dimerización ácidos de mono-, di-, y/o tricarboxílicos, que tienen una cadena atómica de 10 a 20 átomos de carbono por molécula, y mezclas de los mismos. Ejemplos de estos ácidos grasos insaturados son los ácidos miristoleico, linoleico, linolínico, nipogeico y erúcico.
- 15.
20. Un ácido dímero típico es el dilinoleico, que tiene la fórmula general



25. que puede mezclarse con pequeñas cantidades de ácidos monómeros y trímeros. En la dimerización del ácido dilinoleico, que se encuentra en abundancia en la soja, semillas de algodón, maíz y los aceites de linaza del comercio, parte de los enlaces dobles reaccionan para unir los radicales

298313

5 MA



hidrocarburo de los ácidos para formar un ácido dímero que aún contienen dobles enlaces en una molécula mayor que tiene dos grupos carboxilo. El ácido dilinoleico comercial tiene un peso molecular de 600, aproximadamente.

5. Al preparar los poliésteres resinosos (1) y (2) de la composición aglomerante descrita anteriormente, ante todo se produce el producto de la reacción (a) e (i) entre un difenol y un óxido o una halodrina de alquileo. Estos productos de reacción pueden describirse como éteres hidroxialquílicos. Los fenoles apropiados para emplear en la presente invención incluyen los que tienen dos grupos fenólicos por molécula. Son especialmente útiles los fenoles polinucleares, como los que tienen los núcleos fenólicos unidos por un puente de carbono, como el 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetil-metano (referido como difenol "A"), 4,4'-dihidroxi-difenil-metil-metano, y 4,4'-dihidroxi-difenil-metano. Entre los óxidos de alquileo apropiados están el óxido de etileno, de propileno y de butileno. Si se desea, pueden prepararse también los éteres hidroxialquílicos mediante la reacción de una halohidrina de alquileo, como clorhidrina o bromhidrina etilénica, clorhidrina o bromhidrina de propileno, y clorhidrina o bromhidrina de butileno, con una sal alcalina de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetil-metano.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Un éter hidroxialquílico especialmente útil para llevar a cabo esta invención es 2,2-bis(p-hidroxi-propoxi-fenil) propano, que es el producto de la reacción entre el difenol "A" y óxido de propileno. Este éter hidro-



299913

5 MAY

xialquílico es comercialmente conocido bajo el nombre de "bis-glicol".

5. Las resinas primeramente descritas son igualmente aplicables a la fabricación de materiales fibrosos en láminas. Este material fibroso tratado no se acostumbra a usar inmediatamente, sino que se almacena durante prolongados períodos de tiempo, ordinariamente en forma de rollos del material fibroso tratado.

10. A fin de evitar el "bloqueo", que consiste en la adhesión indeseada de las superficies contiguas del material fibroso tratado, lo que ocurre a presión moderada durante el almacenamiento, se acostumbre a emplear una hoja adicional de separación entre estas superficies. Los materiales empleados para estas hojas de separación comprenden 15. hojas de papel siliconado, papel de fibra de vidrio, tereftalato de políteno, y similares.

20. El uso de estas hojas suplementarias de material de separación entraña la eliminación y el manejo adicional de las mismas, con los consiguientes coste e inconvenientes para el consumidor.

25. Según esta invención, el material fibroso en láminas se impregna con una resina termoestabilizable disuelta en un disolvente volátil apropiado. El material fibroso impregnado o tratado se hace pasar a través de un horno secador para eliminar al menos el disolvente volátil. A menudo, la resina aplicada empieza a ser curada durante este tratamiento térmico, lo que en la técnica se conoce como fase B. El material fibroso en láminas que lleva la

25 MAY

299913



- resina termoestabilizable se trata con polietileno disuelto en un disolvente apropiado, y en seguida se hace pasar a través de un horno secador, para evaporar el disolvente. La fina capa de polietileno queda bien unida a la superficie del material fibroso en láminas. Así se forma un miembro laminado que comprende el material fibroso en láminas ya tratado, y un recubrimiento adherente relativamente delgado de polietileno en la superficie del mismo. Se ha determinado que es más conveniente aplicar el recubrimiento de polietileno a las dos caras del material laminar, aunque puede ser también aplicado a una sola cara del mismo.
- 5.
- 10.

La solución de polietileno puede aplicarse por métodos bien conocidos, como pintado o rociado.

- Se prefiere hacer pasar el material fibroso tratado a través de la solución contenida en un recipiente apropiado.
- 15.

- El material fibroso en láminas de la invención, una vez tratado, puede almacenarse enrollado sobre un mandril. Durante el almacenamiento no hay prácticamente posibilidad de que las superficies del material fibroso se adhieran entre sí, y éste puede desenrollarse fácil y rápidamente antes de su empleo. Además, si se desea, el material fibroso en láminas tratado de la invención puede cortarse en la forma que se desee, y las láminas cortadas pueden apilarse sin peligro de bloqueo.
- 20.
- 25.

El material fibroso en láminas comúnmente empleado como material base con composiciones impregnantes o de tratamiento es bien conocido en la técnica, e incluye ma-



299913

teriales celulósicos, como papel Kraft, papel de celulosa alfa, fieltro de algodón, normal o purificado, y similares.

El material fibroso preparado con fibras inorgánicas se usa también, especialmente en forma de papel de asbesto,

5. esterilla de fibra de vidrio, tela de vidrio y similares.

También se usan fibras animales, como lana y seda. Otros materiales fibrosos que también se emplean para impregnar o tratar con resinas son tejidos fabricados con materiales resinosos sintéticos, como tela de nylon, tejidos de

10. tereftalato de polietileno, etc. También pueden usarse mezclas de dos o más materiales fibrosos, como una tela tejida con una mezcla de nylon y de algodón. El material fibroso en láminas puede usarse en forma de tejido o de aglomerado sin tejer.

15. El polietileno empleado como material de recubrimiento en la práctica de esta invención tiene, preferiblemente, un peso molecular de 1000 a 3000, aproximadamente. También pueden usarse resinas de polietileno de peso molecular medio, o sea de aproximadamente 20.000.

20. Se han preparado soluciones satisfactorias de resinas de polietileno de peso molecular hasta 20.000, pero para formar una solución útil estas soluciones deben mantenerse a elevada temperatura. Para comodidad de manejo, se prefiere sin embargo usar polietilenos de menor peso molecular, como antes ya se ha dicho.

25. Como las resinas de polietileno son ordinariamente resistentes a la mayoría de reactivos y disolventes a la temperatura normal, pueden prepararse soluciones con



299913

#5 M

- ciertos disolventes conocidos. Entre los disolventes para resinas de polietileno están: ciertos disolventes aromáticos clorados, disolventes aromáticos, disolventes alifáticos de alto punto de ebullición y mezclas de dos o más.
5. Son ejemplos de estos disolventes el tetracloruro de carbono, tricloroetano, xilano, tolueno, decano, undecano, etc. Pueden usarse de forma satisfactoria fracciones de petróleo que comprenden aproximadamente 90% en peso de los disolventes alifáticos de alto punto de ebullición. Ordinariamente, el margen de ebullición de la fracción que se recoge del petróleo crudo está entre 170 y 200°C,
- 10.

- Debe estudiarse cuidadosamente el disolvente a emplear con la resina de polietileno. No debe tener efectos adversos sobre el material fibroso en láminas tratado con resina. Así, por ejemplo, no debe disolver la resina termoestabilizable que se ha aplicado al material fibroso en láminas. Se recomienda que para la preparación de la solución se empleen solamente disolventes no polares.
- 15.

- Ordinariamente se aplica a la solución calor externo para obtener y mantener una solución satisfactoria. Se ha observado que para los polietilenos de bajo peso molecular (de 1000 a 3000), son satisfactorios temperaturas de 60 a 90°C, pero si se desea pueden usarse temperaturas mayores. El punto de ebullición del disolvente empleado dictará las temperaturas extremas a que pueden calentarse las soluciones. Asimismo, la temperatura no debe ser tan elevada que convierta la solución en una resina termoestable.
- 20.
- 25.



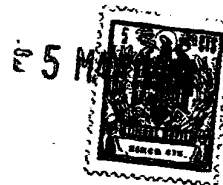
299913

Las resinas de poliéster completamente reactivas

termoestabilizables pueden contener uno o más compuestos que contengan dos o más grupos alifáticos insaturados, como ftalato de dialilo, y melato de dialilo. Las composicio-

5. nes líquidas de resinas a emplear pueden comprender dos o más compuestos con grupos reactivos insaturados $C = C$ capaces de formar una polimerización vinílica. Se obtienen resultados particularmente buenos si se emplea una solución que contenga un compuesto monómero líquido con el grupo $H_2C = C$, y en la que se disuelve un poliéster insaturado con el grupo $C = C$. Se aseguran resultados particularmente buenos empleando como resina poliéster el producto de reacción de un ácido dicarboxílico etilénico o un anhídrido del mismo, como, por ejemplo, ácido maleico, 10. fumárico, monocloromaleico, itacónico y citracónico, y 15. anhídrido maleico, itacónico y citracónico. El ácido dicarboxílico insaturado o anhídrido del mismo, o mezclas, se hace reaccionar aproximadamente con un equivalente molar de uno o más polialcoholes, como etilen-glicol, glicerol, propilen-glicol, dietilen-glicol, pentaeritritol o mezclas de 20. los mismos. En la esterificación con ácido maleico puede emplearse con éxito aceite de ricino. El éster resultante, o éster maleico del aceite de ricino, se mezcla con un monómero insaturado polimerizable, por ejemplo monoestireno, 25. en proporciones de 10 a 85 partes en peso de monoestireno, y 90 a 15 partes en peso de éster.

Los ésteres alquídicos insaturados se disuelven en un monómero insaturado líquido que tiene el grupo



299913

- $H_2C = C$. Entre los monómeros polimerizables insaturados que se pueden emplear están el monoestireno, alfa-metil estireno, 2,4-dicloroestireno, parametil-estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, ftalato de dialilo, succinato de dialilo, maleato de dialilo, alcohol alílico, acrilonitrilo, metil-vinil-cetona, éter dialílico, cloruro de vinilideno, metacrilato de butilo, acrilato de alilo, crotonato de alilo, 1,3-cloropreno, y divinil benceno, así como mezclas de dos o más cualesquiera de éstos monómeros.
- 5.
- 10.

- Los ésteres insaturados de resinas alquídicas se disuelven en un compuesto monomérico que tiene el grupo $H_2C = C$, como monoestireno, o un derivado de sustitución del monoestireno, o una mezcla de dos o más monómeros como los anteriormente descritos, para producir soluciones de baja viscosidad completamente reactivas. Se obtienen resultados particularmente buenos disolviendo los ésteres insaturados en monoestireno hasta una concentración de 20 a 70% en peso de monoestireno, y el resto de la misma, o sea 80 a 30% en peso, compuesto por los ésteres insaturados.
- 15.
- 20.

- Las composiciones polimerizables descritas más arriba ordinariamente no son susceptibles de ser almacenadas una vez hecha la mezcla, ya que la polimerización tiene incluso lugar a la temperatura ambiente en un período de tiempo relativamente corto. Para minimizar o evitar totalmente este inconveniente, se prefiere incorporar una proporción relativamente pequeña de uno o más inhibidores de
- 25.



299913

- polimerización a la mezcla de resinas poliéster y el monómero reactivo insaturado. Los inhibidores de polimerización apropiados para este propósito incluyen los fenoles sustituidos y aminas aromáticas, y más concretamente
5. hidroquinona, resorcinol, tanino, parafenilen diamina y similares. El inhibidor se emplea preferiblemente en proporciones relativamente pequeñas. Así, pueden usarse cantidades menores de 1,0%, siendo generalmente suficiente de 0,01 a 0,1%.
10. Las soluciones anteriores polimerizan cuando se mezclan con uno o más catalizadores de la polimerización vinílica. Por ello, a las mismas se suele añadir un catalizador, como peróxido de benzóilo, peróxido de lauroilo, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de t-butilo,
15. ascaridola, perbenzoato de t-butilo, diperftalato de di-t-butilo y catalizadores semejantes, en cantidad de 0,5 a 5%, o más, del peso total de la composición. Es evidente que la proporción del catalizador puede diferir de estos porcentajes.
20. Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de composiciones resinosas impregnantes de acuerdo con la presente invención.

E J E M P L O 1

- (A) Una mezcla de aproximadamente 5 moles de
25. 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetil-metano y unos 9 moles de una solución acuosa de hidróxido sódico al 40% se calienta a reflujo a una temperatura de 80 a 85°C, y durante un período aproximado de 30 minutos se añaden 7 moles de

#5 MAY



299913

clorhidrina etilénica. El calentamiento prosigue durante otras $3\frac{1}{2}$ horas, al cabo de cuyo tiempo se lava la mezcla, con agua, y se separa el producto, por destilación de la mezcla al vacío.

5. (B) Se colocan unos 5,5 moles del éter hidroxialquílico así obtenido en un reactor. Se hace burbujear a través del material una corriente de nitrógeno de 1 l/min, y se aplica calentamiento y agitación. Cuando la temperatura del material que se agita ha alcanzado aproximadamente 125°C , se introducen en el reactor 4 moles de ácido adipico. Luego se calienta la mezcla a una temperatura de $150-160^{\circ}\text{C}$, y así se mantiene durante unas 3 horas, siendo arrastrada el agua formada en la esterificación por la corriente gaseosa.
10. (C) El producto esterificado así obtenido se enfría a 125°C , luego de lo cual se introduce un mol de anhídrido maleico en el reactor. La mezcla resultante se calienta entonces a una temperatura de 200°C aproximadamente durante un periodo de 9 horas, con agitación.
15. El producto que se obtiene en un poliéster resinoso y viscoso que puede disolverse en un monómero líquido reactivo, como el monoestireno. Se prepara una composición de resina polimerizable adecuada mezclando un 15% en peso de la resina poliéster con 85% en peso de monoestireno.
20. La mezcla resultante es una composición resinosa fluida que, cuando se mezcla con 1% de peróxido de benzoílo y se somete al calor o la luz actínica, o ambas cosas, produce un copolímero sólido y curado, que tiene unas excelentes
- 25.

299913

5 M



propiedades físicas y eléctricas.

EJEMPLO 2

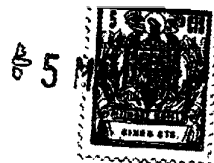
5. Se prepara un éter hidroxialcohólico según el proceso descrito en la parte A del ejemplo 1, utilizando unos 7 moles de óxido de etileno en lugar de la clorhidrina etilénica. La mezcla de reacción resultante se esterifica entonces con 2 moles de ácido succínico según el proceso que se describe en la parte B del ejemplo 1.

10. El producto esterificado que se obtiene se hace reaccionar con 1 mol de ácido fumárico, según la forma descrita en la parte C del ejemplo 1.

15. El copolímero resinoso así obtenido puede disolverse en un monómero líquido reactivo insaturado, como vinil-tolueno. Se obtiene una composición de resina que polimeriza satisfactoriamente, mezclando un 25% en peso del copolímero resinoso con un 75% en peso de vinil-tolueno.

20. Ordinariamente las resinas poliéster se almacenan y transportan separadas del monómero insaturado líquido y reactivo, hasta momentos antes de su uso. Sin embargo, si se desea, las resinas poliéster pueden mezclarse con el monómero líquido, y la mezcla puede introducirse en envases apropiados para el almacenamiento y el transporte. Si se sigue este último proceder, es deseable incorporar una cantidad efectiva de uno o más de los inhibidores de polimerización que se han descrito anteriormente para evitar que la mezcla polimerice antes del momento de su empleo.

25. Tanto la cantidad del ácido dicarboxílico satura-



299913

- do como la del ácido dicarboxílico etilénico empleados en la porción poliéster de la composición de la presente invención, son críticas. Se ha determinado que solamente se obtienen composiciones polimerizables satisfactorias cuando la proporción molar de ácidos dicarboxílicos saturados respecto a los ácidos dicarboxílicos etilénicos es de 1:1 a 8:1.
- 5.

E J E M P L O 3

- En un reactor provisto de agitador y de un tubo de entrada para gas inerte, se introduce una mezcla de
10. 378 partes de 2,2-bis (para-hidroxi-propoxi-fenil)propano, y 98 partes de anhídrido maleico. A través de la mezcla se hace burbujear una corriente de nitrógeno de 283 l/min, y se somete a agitación y calentamiento. Cuando la temperatura de la masa alcanza unos 200°C, se mantiene a esta
15. temperatura hasta que una muestra del material extraída del reactor y disuelta en estireno en una relación de 2:1 en peso, tiene una viscosidad de $Z-Z_1$ de la escala Gardner-Holdt. Entonces se deja enfriar el sistema a la temperatura ambiente. Durante este enfriamiento y cuando la temperatura es de unos 160°C, se añaden un 0,008% en peso de
20. hidroquinona en forma de solución al 5% en ftalato de dibutilo, basado en el peso de la mezcla 2:1 de resina y estireno. El agua formada durante la reacción de esterificación es arrastrada por la corriente de nitrógeno. El producto poliéster de la reacción se retira a unos 120°C del
25. reactor en forma de 100% en sólidos.

E J E M P L O 4



299913

5. En un reactor, como el descrito en el ejemplo 3, se coloca 757 partes de 2,2-bis (parahidroxi-propoxi-fenil) propano, 98 partes de anhídrido maleico y unas 560 partes de ácido dilinoleico de peso molecular aproximado igual a 600. Los ingredientes se calientan a una temperatura de 165°C, con agitación y paso de nitrógeno gaseoso. Los ingredientes se mantienen a esta temperatura de 165°C durante unas 2½ horas. Entonces se aumenta la temperatura hasta 210°C, y se mantiene así durante otras 8 horas. El agua de reacción es arrastrada por la corriente de gas. El producto poliéster de la reacción se retira, después de enfriar a la temperatura ambiente, en forma de un 100% de sólidos.
- 10.

EJEMPLO 5

15. En un recipiente mezclador se introduce 21 partes del producto poliéster de la reacción descrita en el ejemplo 3, 64 partes del poliéster preparado según el ejemplo 4, y 15 partes de ftalato de dialilo monómero. Los ingredientes se mezclan perfectamente produciendo una composición resinosa adhesiva apropiada para utilizar en la presente invención.
- 20.

EJEMPLO 6

25. A la composición mezclada de resina del ejemplo 5 se añade metil-stil-cetona para formar una composición impregnante de barniz que tiene un contenido de un 35% en sólidos. A esta composición de barniz se añade 0,6% de peróxido de benzoilo, basado en el peso del contenido en sólidos de la resina.



209913

- El peróxido de benzoílo añadido a la composición resinosa de barniz del ejemplo 6 se emplea como catalizador para acelerar el curado de la composición resinosa. La composición de resina de la presente invención polimeriza completamente al ser calentada en presencia de uno o más catalizadores de la adición vinílica, siendo el peróxido de benzoílo un ejemplo de estos catalizadores, entre los que pueden asimismo incluirse el próxido de lauroílo, peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de t-butilo ascaridola, perbenzoato de t-butilo, ozónidos, mezclas de dos o más de los mismos, y catalizadores similares bien conocidos a los técnicos en la materia, en una cantidad de 0,1 a 2% del peso de la composición resinosa. Si se desea, pueden usarse cantidades algo mayores o menores, según crean oportuno los técnicos en la materia.
- 5.
- 10.
- 15.

- La composición resinosa de barniz del ejemplo 6 se emplea para preparar cinta de mica en la forma descrita más adelante. La cinta de mica comprende un soporte y un recubrimiento de papel de hilo de 0,025 mm, entre los que se disponen laminillas de mica hasta alcanzar un espesor de 0,20 mm. aproximadamente. Después de eliminar el disolvente volátil, haciendo pasar la cinta a través de un horno a 130°C, la composición aglomerante resinosa representa un 25% en peso de la cinta acabada. Para el propósito de la presente invención se ha determinado que la cantidad de resina aglomerante debe ser de 10 a 40% en peso de la cinta completa, y preferiblemente de 30 a 35% en peso.
- 20.
- 25.

Durante la preparación de la cinta de mica, la

289913



- composición resinosa de barniz satura e impregna en una gran extensión el material fibroso de la base y del recubrimiento, y así la cinta queda provista de una superficie adhesiva o pegajosa que facilita la dherencia de las capas envolventes, a medida que éstas se aplican al conductor eléctrico antes del curado final y su tratamiento térmico.
- 5.

E J E M P L O 7

- Se hacen reaccionar 1,05 moles de etilen-glicol y 1,0 mol de anhídrido maleico, mientras se hace pasar a través de la mezcla una corriente de anhídrido carbónico, en un reactor cerrado y a 200°C, para formar un poliéster. Se mezclan 70 partes de este poliéster con 30 partes de monoestireno para formar una composición resinosa. A 100 partes de ésta se añaden 2 partes de peróxido de benzofilo.
- 10.
- 15.

- Las resinas epoxi, también conocidas como epóxidos, y poliéteres de glicidilo, son bien conocidas en la técnica y pueden prepararse haciendo reaccionar cantidades predeterminadas de al menos un polifenol y al menos una epihalohidrina en medio alcalino. Entre los fenoles apropiados se encuentran los que contienen al menos dos grupos hidroxifenólicos por molécula como 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetil-metano, y 4,4'-dihidroxi-difenil-metano. La epiclorhidrina es la epihalohidrina preferida, sin embargo pueden usarse otras, como la epibromhidrina o similares.
- 20.
- 25.
- Las resinas epoxi pueden ser sólidas o líquidas a la temperatura ambiente.

E J E M P L O 8

5 MAY



299913

Un epóxido que tiene un punto de fusión de 97-113°C, y un equivalente de epóxidos de 0,11-0,12 por 100 g de resina, en forma de solución al 40% en butil-carbitol tiene una viscosidad de R-T en la escala de Gardner-Holdt.

5. Esta resina se encuentra en el comercio bajo el nombre de Epon 1004.

E J E M P L O 9

Una resina epoxi que tiene un punto de ebullición de 64 a 67°C, una equivalencia en epoxi de 0,19 a 0,20 por 100 g de resina, en forma de solución de 40% en butil-carbitol, tiene una viscosidad de C-G en la escala de Gardner-Holt. Esta resina se encuentra bajo en nombre de Epon 1001.

- 10.

E J E M P L O 10

15. Un tejido de fibra de vidrio de unos 0,25 mm. de grueso se impregna con la resina epoxi del ejemplo 7 disuelta en butil-carbitol en la forma que se describirá. La tela de vidrio se trata hasta que tiene un contenido en resina del 60% en peso de la tela sin tratar. La tela de vidrio impregnada se calienta entonces en un horno para eliminar el butil-carbitol, y a esta tela de vidrio tratada se aplica, en la forma que se dirá más adelante, una delgada película de polietileno con un peso molecular medio de aproximadamente 2000, siendo esta película adherente al tejido tratado y con un espesor de aproximadamente 0,013 mm.

- 20.

- 25.

La tela de vidrio tratada como en el ejemplo 10 se enrolla para su almacenamiento. El rollo puede guar-

5 MAY



299913

darse durante prolongados períodos de tiempo sin ningún peligro de bloqueo.

5. Parte de la tela tratada se corta en cuadrados de unos 100 cm². Doce de estos trozos se ponen uno encima del otro y se unen entre sí por aplicación de calor y presión. Estos dos agentes funden primero la resina, que luego se endurece, pasando al estado C, que unifica los laminados individuales de tela de fibra de vidrio en una estructura laminada de alta densidad.

10. Debe notarse que la película de polietileno aplicada y que sirve de agente preventivo del bloqueo durante el almacenamiento, no se retira antes de la unión, y se ha determinado que dicha eliminación no es necesaria. No se han observado efectos nocivos sobre las propiedades físicas y eléctricas de los laminados y otros artículos moldeados preparados a partir de los mismos.

15. Esta invención se ha descrito haciendo referencia particular al polietileno como material de recubrimiento y antibloqueo, pero es evidente que para los propósitos citados pueden emplearse otras poliolefinas, como poliisobutileno, polipropileno, y mezclas de polietileno y otras olefinas.

20. Los ejemplos que se han descrito han sido dados a título meramente ilustrativo y no limitativo de la invención.

25.

5 MAY

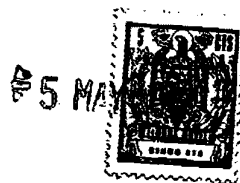


299913

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Procedimiento para la fabricación de aislantes, caracterizada por el hecho de hacer reaccionar (a) el producto de la reacción entre un difenol y un material elegido del grupo consistente en óxidos y halohidrinas de alqueno, teniendo dicho producto de reacción sólo dos hidroxilos reactivos, con (b) al menos un compuesto ácido dicarboxílico saturado de la clase formada por ácidos dicarboxílicos y anhídridos de los mismos, con un contenido medio de 4-12 átomos de carbono por molécula, y con (c) al menos un compuesto ácido etilénico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, siendo la proporción molar de (b) los ácidos dicarboxílicos saturados a (c) los ácidos dicarboxílicos etilénicos de 1:1 a 8:1 disolviendo la composición obtenida en 95 a 5% en peso de al menos un monómero de vinilideno insaturado, líquido y reactivo, poseyendo el grupo $C=C$ capaz de realizar una polimerización vinílica con el poliéster.
2. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según se ha descrito en la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de incorporar a la composición al menos un inhibidor de polimerización.
3. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho



- de que el compuesto ácido etilénico es una sustancia
ácida dicarboxílica etilénica elegida del grupo consisten-
te en ácidos dicarboxílicos etilénicos y sus anhídridos y
la composición es calentada en presencia de al menos un
5. catalizador de la polimerización por adición vinílica.
4. Procedimiento para la fabricación de aislan-
tes, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho
de llevar a cabo la reacción entre 4,4'-dihidroxi-difenildi-
metilmetano y un material seleccionado del grupo consisten-
10. te en óxidos y halohidrinas de alqueno, con ácido adípico
y anhídrido maleico, siendo la proporción molar del ácido
adípico al anhídrido maleico de 1:1 a 8:1 y (B) de 95 a
5% en peso de monoestireno.
5. Procedimiento para la fabricación de aislan-
tes, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho
15. de copolimerizar un 15% en peso de una resina poliéster
obtenida haciendo reaccionar unos 5,5 moles del producto
de la reacción entre 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano y
óxido de etileno, con unos 4 moles de ácido adípico y
20. aproximadamente un mol de anhídrido maleico, y (B) un 85%
en peso de monoestireno, habiéndose preparado dicha resina
copolímera mezclando (A) y (B) y calentando la mezcla en
presencia de cantidades catalíticas de al menos un catali-
zador de la polimerización de adición vinílica.
25. 6. Procedimiento para la fabricación de aislan-
tes, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho
de hacer reaccionar (a) aproximadamente un mol del produc-
to de la reacción de un difenol con un material selecciona-



299913

- do del grupo consistente en óxidos y halohidrinas de alquino, teniendo dicho producto de reacción solamente dos grupos hidroxilo por molécula, y (b) aproximadamente un mol de al menos un componente ácido etilénico elegido del grupo formado por ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos,
5. con 80 a 60% en peso de la resina producida en la reacción de (I) de 2 a 10 moles del producto de reacción de un difenol y un material seleccionado del grupo consistente en óxidos y halohidrinas de alqueno, teniendo dicho producto
10. de reacción solamente dos grupos hidroxilo reactivos por molécula, (II) de 1 a 9 moles de al menos un componente ácido etilénico elegido del grupo formado por ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, y (III) de 1 a 9 moles de al menos un ácido insaturado dímero formado por la dimerización de al menos un ácido graso insaturado con cadenas atómicas de 10 a 20 átomos de carbono por molécula, disolviendo la composición en 90 a 10% en peso de un monómero líquido insaturado capaz de polimerización vinílica, y con un punto de ebullición superior a 160°C.
- 15.
20. 7. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizada por el hecho de hacer intervenir en la reacción al menos un componente ácido saturado de la clase consistente en ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, con 4 a 12 átomos de carbono por molécula, siendo la proporción molar de este componente
25. al (b) entre 1:1 y 8:1, y la de (b) con el mismo a (a) de 1:1, aproximadamente, y (2) de 80 a 60% en peso del producto resinoso de la reacción de (I) el producto de reacción

200913

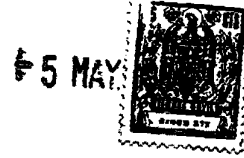
5 MAY



- de un difenol con un óxido o halohidrina de alqueno, teniendo dicho producto solamente dos grupos hidroxilo reactivos, (II) al menos un componente ácido etilénico del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, (III) al menos un ácido dímero insaturado formado por la dimerización de al menos un ácido graso insaturado con 10-20 átomos de carbono por molécula, y (IV) al menos un componente ácido saturado del grupo formado por ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, con 4-12 átomos de carbono por molécula, siendo la proporción molar del componente (IV) al (II) de 1:1 a 8:1, y la proporción molar del componente (III) a los (II) y (IV) de 9:1 a 1:9, y la proporción molar de los componentes (II), (III) y (IV) al (I) de 1:1, aproximadamente, y (B) de 90 a 10% en peso de un monómero insaturado líquido capaz de polimerizar vinílicamente con un punto de ebullición superior a unos 160°C.

8. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizada por el hecho de disponer dos láminas superpuestas de material soporte flexible, una capaz de laminillas de mica entre las dos láminas de material soporte, y una resina adhesiva según las reivindicaciones anteriores aplicada a las laminillas de mica para unir las entre sí y con el material soporte flexible.

9. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de impregnar un material fibroso en láminas con una composición de resina termoestabilizable, según las reivindicacio-



299913

nes anteriores y un recubrimiento de polietileno sobre, al menos, una superficie del material laminar impregnado, evitando dicho recubrimiento de polietileno el bloqueo del material durante el almacenamiento.

- 5. 10. Procedimiento para la fabricación de aislantes, según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizada por el hecho de emplear una resina termoendurente elegida del grupo consistente en resinas de fenol-formaldehído, de melamina-aldehído, de urea-formaldehído de siliconas, poliéster, o epoxi, y un recubrimiento sobre al menos una superficie de dicho material fibroso laminar de 0,005 a 0,025 mm de grueso de polietileno con un peso molecular medio de 1000 a 3000, evitando dicho recubrimiento el bloqueo del material durante el almacenamiento.
- 10. 11. Procedimiento para la fabricación de aislantes.
- 15.

La presente memoria consta de treinta y cuatro hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 5 de mayo de 1964

Luis TRIBO BONJOCH

p.a. 