



16 FEB

309386

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de

MASCHINENFABRIK OERLIKON, entidad suiza, establecida en
Zürich - Oerlikon (Suiza),

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONSEGUIR LA ACELERACION DEL ENDURECI-
MIENTO DE RESINAS EPOXIDICAS"

Los materiales aislantes para alta tensión, consisten a menudo en un portador de aislamiento, por ejemplo, un tejido de fibras de vidrio al cual está pegado un material aislante, por lo común mica, por medio de un aglutinante, realizándose la pegadura de modo que quede lo más sólida posible y sin espacios huecos. El aglutinante debe cumplir una serie de requisitos, Así, debe garantizar una pegadura exenta de burbujas, debe estar ampliamente libre de disolventes y no debe desprender ningún producto volátil. Además, es necesaria una baja viscosidad para conseguir una impregnación completa, así como una baja presión de vapor para una impregnación al vacio. Es importante también el endurecimiento a temperatura lo más baja posible en tiempo breve. Finalmente, han de plantearsele todavía al aglutinante exigencias

3 0 9 3 8 6

16



existentes por lo común también en las resinas epoxi, son reactivos.

Las resinas epoxídicas se han acreditado mucho porque su presión de vapor, su combustibilidad, su calor de reacción y su retorción al endurecerse son relativamente pequeños, y su resistencia mecánica y en especial su adhesividad para los metales y materiales aislantes usuales son altas. Esto es cierto, sobre todo, cuando se emplean como endurecedores anhídridos de ácidos carboxílicos que, con las resinas epoxídicas, entran en reacción de poliadición. Sin embargo, es inconveniente el hecho de que los tipos de resinas epoxídicas de gran duración de uso, es decir de lento aumento de la viscosidad, tal como se desean para tener desechos pequeños y conservación apropiada en el almacén, exigen también tiempos de endurecimiento muy elevados. Aumentando la temperatura de endurecimiento no puede soslayarse esta dificultad porque la estabilidad térmica de la resina plantea un límite de temperatura superior y, además, la temperatura de uso (impregnación) y la de endurecimiento, deben estar lo más cerca posible una de otra con objeto de evitar tensiones internas o fisuras que disminuyen considerablemente la calidad del aislamiento. También por medio de aceleradores, tales como aminas terciarias o sus derivados, fosfinas, sulfóxidos, complejos de trifluoruro de boro con aminas, amidas, fenoles, glicoles, éteres complejos de metales pesados, entre otros, puede obtenerse remedio alguno. Efectivamente, con ellos se acelera la poliadición incluso a las temperaturas de impregnación que hay que tener en cuenta de manera que, a consecuencia de una duración de uso acortada, se ahula de nuevo la ventaja de un tiempo de endurecimiento disminuido.

No obstante, los mencionados inconvenientes pueden ori-



llarse sin, de acuerdo con el invento, a 100 partes en peso de un éter diglicídífico de bis-fenol A que tiene un peso equivalente de epóxido entre 150 y 500 y que contiene 0,015 a 0,15 partes en peso de sodio en forma de alcoholato, se le añaden
5 cantidades aproximadamente equivalentes de endurecedor de anhídrido de ácido carboxílico, reaccionando éste último con el sodio formando sal sódica, con lo cual, a su vez, se facilita la reacción del endurecedor activado con los grupos epóxido del éter diglicídífico del bis-fenol A.

10 Es conveniente además, para la preparación del alcoholato sódico, agitar 100 partes en peso de un éter diglicídífico de bis-fenol A anhidro, que contiene grupos hidroxilo, que tiene el peso equivalente de epóxido entre 150 y 500, juntamente con 0,005 a 2 partes peso de sodio primero con exclusión del óxígeno
15 no durante 2 horas por lo menos a temperaturas de 20 a 30°C y continuar luego la agitación a continuación durante al menos otras 2 horas a por lo menos 40°C, a lo sumo a 100°C, uniéndose el sodio, con desprendimiento de oxígeno, con los grupos hidroxilo del éter diglicídífico de bis-fenol A.

20 Además el alcoholato sódico puede obtenerse también, por ejemplo, agitando 100 partes en peso de un polipropandiol de un peso molecular de 400 aprox. junto con 0,005 a 2 partes en peso de sodio primero con exclusión del oxígeno, durante 2 horas por lo menos a temperaturas de 20 a 30°C y por que a continuación
25 se prosigue la agitación durante otras 2 horas por lo menos a 40°C por lo menos, a lo sumo a 100°C, reaccionando el sodio con desprendimiento de oxígeno con el polipropandiol.

La ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento estriba en que se obtiene un sistema de resina cuya reactividad
30 aumenta muy rápidamente sólo a elevadas temperaturas. Esto se

3 0 9 3 8 6

16 FEB



5 explicaré con más detalle con referencia a las curvas reproducidas en el dibujo y averiguadas experimentalmente. En ellas, se ha trazado en la abscisa la temperatura t en $^{\circ}\text{C}$ y en la ordenada, en escala logarítmica, el tiempo t en horas. El parámetro es la viscosidad que, en el presente ejemplo, tiene un valor de 1000 centistokes. Las mediciones se realizaron con viscosímetros de tubo capilar que sirven para averiguar la viscosidad cinemática en centistokes o en stokes que, como es sabido, dan por multiplicación por la densidad la viscosidad dinámica en poises.

10 Las curvas $t=t(\eta)$ indican después de que tiempo, un tipo de resina determinado, a una temperatura prefijada, alcanza una viscosidad de 1000 centistokes.

15 La función a corresponde a una combinación que consiste en un éter diglicídico de bis-fenol A así como de un anhídrido de ácido carboxílico como endurecedor. Si, de manera conocida, se añaden a ésta combinación por 100 partes en peso de resina epoxídica todavía 0,3 partes en peso de tri(dimetil-amino-metil) fenol (denominado también DMP-30) como acelerador, se obtiene la recta b. Una comparación de las curvas a y b muestra que, por adición de uno de los aceleradores usuales, los tiempos de endurecimiento, por ejemplo a 180°C , pueden acortarse ciertamente, pero que, por otra parte, también disminuye considerablemente la duración de uso, por ejemplo, a una temperatura de impregnación de 80°C .

25 Por el contrario, si de la manera descrita se añade primero a la resina epoxídica sodio en forma de alcoholato y sólo entonces se añade como endurecedor un anhídrido de ácido carboxílico, se obtiene el curso c. Si se toman como base otra vez una temperatura de impregnación de 80°C y una temperatura de endurecimiento de 180°C , puede verse que la combinación perteneciente

30



a c posee aproximadamente la misma duración de uso que la combinación según a y hace posible un endurecimiento aproximadamente igual de rápido que la combinación según b.

5 Por consiguiente, junto a largos tiempos de uso pueden lograrse tiempos de endurecimiento bastante pequeños. Hay que resaltar que la combinación según c posee también notables propiedades desde los puntos de vista mecánico, térmico y dieléctrico.

10 El tipo de resina epoxídica obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito es excelentemente apropiado para el aislamiento de máquinas eléctricas y de aparatos eléctricos y ello tanto para la impregnación como también para la colada de piezas correspondientes.

15 Los dos ejemplos que siguen darán todavía detalles de las diferentes fases del procedimiento.

Ejemplo 1:

100 grs. de un éter diglicídico de bis-fenol A anhidro, que contiene grupos hidroxilo, con un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 190 conocido bajo las denominaciones "Araldite CY 205" (marca registrada de Ciba A.G) o "Epikote 828" (marca registrada de Shell) se agitan junto con 0,5 grs. de sodio finamente cortado bajo vacío (1 torr) durante 4 horas a 20-30°C y a continuación durante 3 horas a 40°C y 70°C reaccionando el sodio con desprendimiento de hidrógeno. A continuación, 25 la resina, para separar eventuales cuerpos sólidos, se filtra a través de una frita con aspiración y el contenido de sodio se determina por valoración. Finalmente, se añade resina epoxídica anhidra en una cantidad que corresponda al contenido de sodio de la deseada aceleración del endurecimiento. Como acelerador sirve un anhídrido de ácido carboxílico. 30

3 0 9 3 8 6

16 FEB 1968



Ejemplo 2:

100 grs. de un polipropandiol con un peso molecular de 400 aproximadamente se agitan con 2,0 grs. de sodio finamente raspado bajo vacío (1 Torr) en cada caso durante 3 horas entre
5 20-30°C así como a 50 y a 80°C. Con ello el sodio, como en el Ejemplo 1, reacciona violentamente con desprendimiento de hidrógeno para formar alcoholato sódico. A continuación se realiza una filtración y la determinación del contenido de sodio. Final-
10 mente, por adición de polipropandiol fresco el contenido de sodio se ajusta a un valor deseado y se añade el acelerador de acuerdo con la aceleración de endurecimiento que se le exija a la resina epoxídica. Como endurecedor sirve nuevamente un anhídrido de ácido carboxílico.

NOTA

15 1.- Un procedimiento para conseguir la aceleración del endurecimiento de resinas epoxídicas caracterizado porque 100 partes en peso de un éter diglicídico de bis-fenol A anhidro, que tiene pesos equivalentes de epóxido entre 100 y 500 y que contiene 0,015 a 0,15 partes en peso de sodio en forma de al-
20 coholato, reciben la adición de cantidades aproximadamente equivalentes de endurecedor de anhídrido de ácido carboxílico, reaccionando estas últimas con el sodio formando sal sódica, con lo cual, a su vez, se facilita la reacción del endurecedor activado con los grupos epoxídicos del éter diglicídico de
25 bis-fenol A.

30 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque para la preparación del alcoholato sódico, 100 partes en peso de un éter diglicídico de bis-fenol A anhidro, que contiene grupos hidroxilo, que posee pesos equivalentes de epóxido entre 150 y 500, se agitan junto con 0,005 a 2 partes en peso

3 0 9 3 8 6

16



de sodio primero con exclusión del oxígeno por lo menos durante
2 horas a temperaturas de 20 a 30°C y porque luego durante por
lo menos otras 2 horas se continúa la agitación a por lo menos
40°C y a lo sumo 100°C, combinándose el sodio, con desprendimien
5 to de hidrógeno con los grupos hidroxilo del éter diglicídico
de bis-fenol A.

3.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado
porque para la preparación del alcoholato de sodio, 100 partes
en peso de un polipropandiol con un peso molecular de 400
10 aproximadamente se agitan con 0,005 a 2 partes en peso de sodio
primero con exclusión del oxígeno al menos durante 2 horas a
temperaturas de 20 a 30°C y porque a continuación, durante al
menos otras 2 horas, se siguen agitando a 40°C por lo menos y
a lo sumo a 100°C, reaccionando el sodio con el polipropandiol
15 con desprendimiento de hidrógeno.

4.- UN PROCEDIMIENTO PARA CONSEGUIR LA ACELERACION DEL
ENDURECIMIENTO DE RESINAS EPOXIDICAS;

Madrid, 16 Febrero 1955.

P. a.

J. L. M. M. M. M. M.

16 FEB



309386

