

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC. 2680.

327149 327149



Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en la preparación
de composiciones endurecibles".

=====

Solicitante:

RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residen-
te en 22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

=====

El presente invento se refiere, a
perfeccionamientos en la preparación de
composiciones endurecibles, particularmente
apropiadas para el revestimiento de superficies
5. metálicas o para el moldeo de objetos diversos



reforzados o no por fibras de vidrio.

5. Se han propuesto numerosas composiciones susceptibles de endurecimiento especialmente para el esmaltao de filamentos eléctricos o para el revestimiento de elementos bobinados de motores eléctricos. Las composiciones mas empleadas en este aspecto son a base de resinas epoxi, resinas de poliésteres no saturados o resinas siliconas. A pesar de numerosas ventajas, estas composiciones no están exentas de inconvenientes: débil estabilidad térmica o mecánica,
 10. precio de coste elevado.

15. Se han propuesto también, en la patente francesa 929.786 depositada el 26 de junio de 1946, composiciones de revestimientos o de impregnación que comprenden: un poliéster no saturado del tipo poli- maleato de etileno-glicol, un agente reticulante como el ftalato de dialilo, un acetal polivinílico a razón de 15 a 75 % del total de las resinas y un catalizador de polimerización. Estas composiciones tienen el
 20. inconveniente de presentar una estabilidad térmica limitada por la presencia del poliéster no saturado, lo que excluye el empleo en ciertos campos de aplicación como el revestimiento de dispositivos eléctricos destinados a trabajar a temperaturas relativamente
 25. elevadas, del orden de 180 a 200°C.

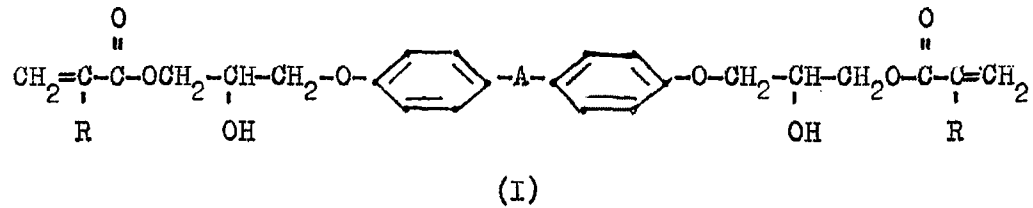
Se han encontrado ahora composiciones susceptibles de endurecimiento que presentan, en estado endurecido, una notable estabilidad térmica hasta 180-
 200°C, que comprenden:

30. 1/ - 5 a 80 % de un acetal polivinílico

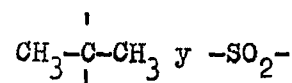
327149 - 3 -



2/ - 15 a 80 % de un diéster de monoácido etilénico de fórmula general:



5. en la cual R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y A es un radical tomado del grupo de los radicales de fórmula



- 3/ - 5 a 50 % de otros agentes reticulantes que comprenden uno o varios enlaces olefínicos polimerizables.
- 4/ - uno o varios disolventes
10. 5/ - un catalizador de reticulación seleccionado del grupo de los peróxidos orgánicos.

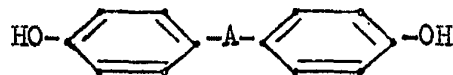
15. Entre los acetales polivinílicos utilizados para preparar las composiciones según el invento, pueden citarse el formal polivinílico, el acetal polivinílico o el butiral polivinílico que se obtienen en forma de por sí conocida por acetalización del alcohol polivinílico por el aldehído correspondiente o por tratamiento del acetato de polivinilo por un al-



dehido en presencia de un ácido fuerte.

- Los agentes reticulantes que comprenden al menos un enlace olefínico polimerizable resultan particularmente apropiados para la realización de las composiciones según el invento pueden escogerse entre
5. los compuestos siguientes: divinilbenceno, ftalato de alilo, estireno, α -metilestireno, vinil tolueno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, cloroestireno, fumarato
10. de alilo, cloroendato de alilo, cianurato de tri-alilo.

- Los diésteres no saturados de fórmula (I) pueden obtenerse, por ejemplo, como se ha descrito en la solicitud de patente francesa depositada el 24 de Mayo de 1965 para "Nuevos diésteres no saturados y su preparación", por reacción de un acrilato o metacrilato de
15. glidicilo con un compuesto de fórmula:



- en la cual A posee la definición dada anteriormente. Pueden emplearse en estado preformado, pero resulta más conveniente no prepararlos sino en el momento de
20. su empleo y disolver los diferentes componentes de la composición en la solución obtenida en el curso de su preparación, tras la adición eventual de un disolvente conveniente.

327149⁵ -



- Los disolventes utilizados en las composiciones del presente invento deben ser inertes químicamente con respecto a diferentes componentes y disolverlas si multáneamente. Deben por ende presentar un punto de ebullición tal que la temperatura alcanzada durante su eliminación de la composición no provoque un comienzo de polimerización de ésta. Entre los disolventes particularmente apropiados para la preparación de las composiciones descritas, pueden citarse alcoholes como el metanol, el etanol, el butanol, el alcohol bencílico; fenoles como los cresoles; hidrocarburos halogenados: diclorometano, dicloroetano; cetonas como la ciclohexa nona; éteres como el dioxano. Estos diferentes disolventes pueden utilizarse solos o mezclados entre sí o con hidrocarburos alifáticos (hexano o ciclohexano) o aromáticos (benceno, tolueno, xilenos). La concentración en productos polimerizables en él o los disolventes puede variar en amplios límites según los empleos a los cuales sean destinadas las composiciones.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Entre los peróxidos que sirven para la reticu lación de los diferentes compuestos polimerizables, pueden citarse peróxidos alifáticos o aremáticos como los peróxidos de di-t.butilo o de dicumilo; hidroperóxi dos como el hidroperóxido de t.butilo o de ciclohexilo; peróxidos de acilos como los peróxidos de lauroilo o de benzilo; el perbenzoato de t.butilo. La cantidad de peróxido empleada puede variar entre 0,1 y 10 % en peso con respecto a la cantidad total de los productos polimerizables.
- 25.
30. Las composiciones objeto del presente invento

327149 - 7 -



En un matraz de 500 cm³ equipado con un sistema de agitación, con un termómetro, un refrigerante ascendente y una ampolla de colada, se carga:

- 5. - 10,35 g de bis(hidroxi-4 fenil)-2,2 propano (0,046 mol)
- 19,5 g de xileno
- 0,25 g de sosa cáustica finamente triturada.

10. Se calienta el contenido del matraz a reflujo, y se añaden después 13 g de metacrilato de glidicilo (0,092 mol) que contiene 6,53 % de hidroquinona. Se mantiene a reflujo durante una hora con agitación, y se deja después enfriar a la temperatura ambiente.

15. Una determinación efectuada sobre la masa reaccional muestra que todos los grupos epoxi han desaparecido.

Se lleva la solución obtenida a 60°C y se añade entonces:

- 20. - 19,5 g de tolueno
- 26,2 g de alcohol de 95°
- 4,2 g de ftalato de alilo
- 2,3 g de formal polivinílico (agrupamientos acetato: 7,5 a 10 %; agrupamientos alcohol: 8 a 12 %; viscosidad a 20°C en solución a 4 % en alcohol bencílico: 1200 - 1600 centipoises)
- 25. - 4,7 g de formal polivinílico (agrupamientos acetato: 8 a 11 %; agrupamientos alcohol: 6 a 8 %; viscosidad a 20°C en solución a 4 % en alcohol bencílico: 150 a 180 centipoises).

30. Se lleva el conjunto a reflujo con agitación para disolver el formal polivinílico. Después del en-



friamiento a temperatura ambiente, se añade 1 g de peróxido de cumilo. Se obtiene de este modo una solución limpia estable al almacenamiento.

5. Se realiza un estratificado (A) de 3 mm de espesor por impregnación de una capa de fibra de vidrio siliónica con ayuda de la composición obtenida anteriormente, por temple en pleno baño. La capa impregnada pasa a continuación entre dos rasquetas que eliminan el excedente de resina, y se seca después en estufa ventilada a 80°C para eliminar el disolvente. Se obtiene así un producto seco no pegadizo. El endurecimiento de la resina se obtiene por caldeo 2 horas a 150°C a una presión de 10 kg/cm². El estratificado así preparado tiene un contenido en resina de un 23 %.

10. Se realiza de la misma forma un estratificado (B) a partir de una resina obtenida reemplazando en la resina del estratificado (A) el tolueno y el xileno por un disolvente constituido por el azeótropo agua/etanol/tolueno, y el dimetacrilato por un polifumarato de etileno-glicol de índice de ácido 50 a 60.

15. Estos dos estratificados se someten a las pruebas siguientes:

18) Estabilidad al calor.

Se calcula la pérdida de peso de una muestra durante un caldeo a 200°C.

Duración del caldeo	Pérdida de peso	
	Estratificado A	Estratificado B
200 horas	2,5 %	4 %
700 horas	4 %	18-30 %

327149

- 9 -



2*) Resistencia a la flexión (según la Norma francesa
T 51-001)

	Estratificado A	Estratificado B
A temperatura ordinaria (23°C)	7850-8500 kg/cm ²	6200 kg/cm ²
Después de un caldeo de 200 h a 200°C (medida efectuada a 23°C)	10.500 kg/cm ²	4850 kg/cm ²
Después de un caldeo de 700 h a 200°C (medida efectuada a 23°C)	6.500 kg/cm ²	3550 kg/cm ²
Después de un caldeo de 700 h a 200°C (medida efectuada a 200°C)	1.750 kg/cm ²	no medible

3*) Resistencia a la tracción (sobre anillo Noll Ring).

Temperatura	R.T. en kg/cm ²	
	Estratificado A	Estratificado B
23°C	9900	9100
Caldeo de 200 h a 200°C (medida a 23°C)	8900	8400
Caldeo de 700 h a 200°C (medida a 23°C)	6500	5600
Caldeo de 700 h a 200°C (medida a 200°C)	5200	no medible

5. El estratificado preparado con la resina descrita en este ejemplo presenta por tanto una estabilidad al calor y propiedades mecánicas superiores a las del estratificado obtenido a partir de la resina que contiene polifumarato de etilenoglicol.

4*) Propiedades eléctricas.

	Estratificado A	Estratificado B
Rigidez eléctrica	31 kV/mm	17 kV/mm
Resistividad superficial	10 ¹² Ω	6 x 10 ¹² Ω
Constante dieléctrica	4,45	4
Tangente δ	3,1 x 10 ⁻²	2,6 x 10 ⁻²

327149



EJEMPLO 2

Repitiendo el ejemplo 1 pero a partir de 10,9 g de bis (hidroxi-4 fenil)sulfona en lugar del bis (hidroxi-4 fenil)-2,2 propano, se obtiene una solución límpida estable al almacenamiento.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 25 de mayo de 1965 nº PV. 18.350; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ENDURECIBLES"; caracterizándose por lo siguiente:

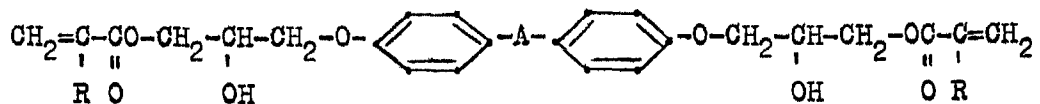
10.

15.

20.

1ª.- "Perfeccionamientos en la preparación de composiciones endurecibles" caracterizados porque comprenden mezclar un 5 a un 80 % de un acetal polivinílico, por un 15 a un 80 % de un diéster no saturado de fórmula general:

25.



327149

25 MAY 1966

en la cual:

A está tomado del grupo de los radicales de fórmula
 $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ y $-\text{SO}_2-$, y un 5 a un 50 % de otros agen-
tes reticulantes que comprenden uno o varios enlaces

5. olefinicos polimerizables; con uno o varios disolven-
tes orgánicos y con un catalizador de reticulación se
leccionado del grupo de los peróxidos orgánicos.

10. 2ª.-"Perfeccionamientos en la preparación de
composiciones endurecibles" tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid

25 MAY 1966

RHONE-POULENC S.A.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz