

Case 5776



SEP 1965 331420

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS DE MOLDEO EMDURECIBLES"  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en  
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocidas son las masas de moldeo de resina epóxida a base de resinas epóxidas convencionales, por ejemplo éteres poliglicidílico de bisfenol A. Las piezas prensadas preparadas a partir de ellas se distinguen por

5. buenas propiedades eléctricas y mecánicas. Sin embargo, en comparación con las masas de moldeo conocidas a base de resinas fenólicas, resinas de urea o resinas de melamina, tienen la desventaja de mucho menor estabilidad en el almacenamiento. Por este motivo, su transporte desde el fabricante al transformador sólo puede ser posible en reci-

10.



pientes de refrigeración especiales, sobre todo durante la época cálida del año. Los moldeadores tienen la mayoría de las veces arcones de refrigeración especiales para el almacenamiento de las masas de moldeo antes del prensado,

5. Además, las masas de moldeo tradicionales con frecuencia no bastan a los requerimientos constantemente crecientes de estabilidad al calor. A pesar de sus propiedades eléctricas, por lo general muy buenas, los quedan asimismo cerrados muchos campos de empleo en el terreno de la electrotecnia, sobre todo a causa de su resistencia a las corrientes de fuga, que decrece intensamente después de un pequeño esfuerzo térmico.

- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que se obtienen masas de moldeo estables durante el almacenamiento, que se prensan bien y que tienen valores eléctricos sumamente altos, además de presentar estabilidad de forma en caliente más alta que la de las masas de moldeo conocidas hechas a base de éteres poliglicídicos de bisfenol A o de novolacas fenólicas y novolacas cresólicas, si se endurece cianurato de triglicidilo o isocianurato de triglicidilo con poliaminas cicloalifáticas. Las nuevas masas de moldeo tienen asimismo excelente estabilidad a la luz.

- Objeto de este invento son por lo tanto masas de moldeo endurecibles que contienen:

1) cianurato de triglicidilo o isocianurato de triglici-



dilo, de preferencia con 14%, por lo menos, de oxígeno epóxido;

- 2) una poliamina cicloalifática, con endurecedor; y
- 3) materias de relleno.

5. Para la preparación del isocianurato de triglicidilo empleado conforme a este invento, puede hacerse reaccionar ácido cianúrico con epiclorhidrina en presencia de una base cuaternaria, a temperatura elevada y, de preferencia, en reflujo, y a continuación disociarse cloruro de hidrógeno por adición de álcali fuerte. Mediante destilación azeotrópica continua del agua, puede mantenerse anhidra la mezcla reaccional. Se recomienda recristalizar el isocianurato bruto de triglicidilo obtenido después de la elaboración. Según la proporción molar de ácido cianúrico y epihalohidrina, se obtienen productos con un contenido de oxígeno epóxido más o menos alto. En concepto de epihalohidrina, entra particularmente en consideración la epiclorohidrina. El cianurato de triglicidilo se prepara mediante condensación de cloruro de ácido cianúrico con glicidol.
- 10.
- 15.
- 20.

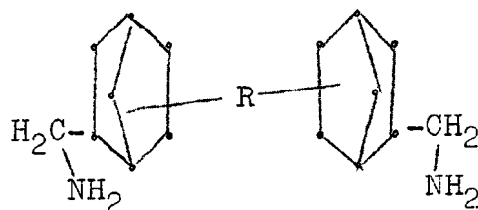
25. Como endurecedor se emplean en las masas de moldeo de este invento poliaminas cicloalifáticas, en cuyo caso entran en consideración todos los representantes de esta clase de materias que ya han sido propuestas para endurecedores de las resinas epóxidas. En calidad



de poliaminas cicloalifáticas entran particularmente en consideración el 1,2-, 1,3- y 1,4-diaminociclohexano, el 1,2,3-, 1,2,4- y 1,3,5-triaminociclohexano, la 1,8-p-mentandiamina, el 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, los diversos isómeros del tris-(aminometil)ciclohexano, los isómeros del bis(4-aminociclohexil)metano, el bis(4-amino-ciclohexil)etano, -propano, -butano y -pentano, la dodecahidrobencidina, el bis(4-aminoetilciclohexil)ciclohexil-metanol, el 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y las poliaminas del tipo

5.

10.



15.

en las que

R representa un radical orgánico o silicioorgánico bivalente,

como, por ejemplo, el 1,4-bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]-heptil)butano, el éter beta,beta'-bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptil)dietílico, el 1,4-bis(2'-alfa-aminoetil-biciclo[2,2,1]heptil)butano, el éter beta,beta'-bis(2-ami-

20.

5. nometil-biciclo[2,2,1]metilheptil)dietílico, el bis(2-aminometil-biciclo[2,2,1]heptil)dimetilsilano, el 1,4-bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptil)ciclopentano, el 1,6-bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptilmetil)xileno-1,3, el 2,4-bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptilmetilmesitileno y el bis(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptilmetil)durol.

10. Aún cuando se emplean con preferencia las diaminas diprimarias, pueden emplearse también aminas secundarias, como por ejemplo los derivados de monoalilo de las poliaminas que se han citado antes. Los radicales cíclicos de las aminas pueden estar substituídos, por ejemplo, con grupos alquílicos o alcoxílicos o con átomos de halógeno.

15. Una amina cicloalifática particularmente preferida la constituye el bis(4-amino-ciclohexil)dimetilmetano.

Para la preparación de las masas de moldeo listas para el uso, se añaden como componentes 3), a los componentes de resina epóxida y endurecedor, una o más materias de relleno.

20. En calidad de materias de relleno se utilizan tanto substancias inorgánicas como substancias orgánicas, con acción de refuerzo y sin acción de refuerzo. A título de materias de relleno inorgánicas sin acción reforzante cabe citar: polvo de cuarzo, mica, polvo de aluminio, óxido de hierro, polvo de creta, polvo de esquisto, caolín

25.



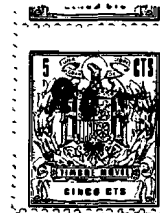
no calcinado (bol) y caolín calcinado; y a título de materias de relleno orgánicas sin acción de refuerzo: aserrín de madera y celulosa. La cantidad de las materias de relleno en los polvos de moldeo es por lo general de 40 a 190% de la cantidad de resina epóxida introducida; depende de la naturaleza de las materias de relleno y de las propiedades que se deseen para los polvos de moldeo o para las piezas prensadas preparadas con ellos.

En calidad de materias de relleno reforzantes pueden introducirse materias inorgánicas fibrosas, como por ejemplo fibras de vidrio o fibras de amianto, o fibras orgánicas naturales o sintéticas, como algodón, fibras de poliamida, fibras de poliéster o fibras de poliacrilonitrilo.

Además de agentes de relleno, pueden agregarse otras materias aditivas y modificantes para las masas de moldeo, como deslizantes, pigmentos, colorantes, aceleradores del endurecimiento, estabilizadores, ablandadores o sustancias incombustibilizantes.

La preparación de las masas de moldeo de este invento puede realizarse por diversos métodos, de manera ya de sí conocida.

Por ejemplo, puede disolverse la resina epóxida (y otras eventuales materias aditivas, solubles, que contenga la masa de moldeo; por ejemplo, el endurecedor) en un



disolvente (como acetona o dicloroetano) y mezclarse las soluciones obtenidas, de escasa viscosidad, con los demás componentes insolubles, como materias de relleno, pigmentos, etc.

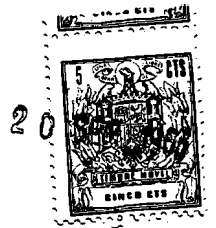
5. Pero también puede prepararse una pasta mediante calentamiento de la resina epóxida y/o adición de una pequeña cantidad de un líquido apropiado a la resina epóxida y otras eventuales materias aditivas, y agregarse dicha pasta a los demás componentes de la masa de moldeo.

10. Por último, es asimismo posible renunciar por entero a la adición de disolventes y mezclar la resina epóxida, a la temperatura ambiente o a temperatura sólo un poco por encima de ésta, en estado sólido, con los demás componentes, por el procedimiento llamado "seco", que se efectúa en un dispositivo molturador apropiado, por ejemplo en un molino de bolas.

La elección del procedimiento de mezcla depende sobre todo de las materias de relleno y respectivamente agentes de refuerzo que se empleen. Para agentes de refuerzo de forma fibrosa es preferible el procedimiento de mezcla húmedo, porque de este modo se conserva en alto grado la longitud original de las fibras.

20. Si se quiere, las masas de moldeo de este invento pueden ponerse en formas apropiadas para el relleno de moldes o similares, como las de plaquetas, tabletas o gránulos.

25.



En los ejemplos que siguen, para la determinación del poder de fluencia de las masas de moldeo se emplearon los dos métodos siguientes:

1. Determinación de la "nota de vaso"

5. En este método de ensayo, de elaboración interna, se introducen 70 g de la masa de moldeo en un molde de vaso según D N 53 465, calentado a 165°C, y se prensan para formar un cuerpo de ensayo. En este cuerpo de ensayo se determina:

10. a) siempre que el cuerpo de ensayo no presente ninguna rebaba de prensa, la altura media de la probeta;  
b) siempre que el cuerpo de ensayo presente rebaba de prensa, la cantidad de la rebaba.

Un vaso completamente prensado que no tenga rebaba obtiene la nota de vaso 7. Si la capacidad de fluencia de la masa de moldeo, a la presión de compresión empleada, no basta para llenar por completo el molde, se mide la altura media de la pieza de prensa obtenida con una escala dividida iniformente, cuyo punto cero se halla en el fondo del vaso y cuya división 7 coincide con el borde superior del vaso completamente prensado. Así, por ejemplo, una nota de vaso  $3\frac{1}{2}$  corresponden a una pieza prensada que sólo ha llenado el molde de vaso hasta la mitad.

25. Para los cuerpos de ensayo que presentan rebaba se efectúa la siguiente evaluación de las notas: Se quita la rebaba, se la pesa y se calcula la nota de vaso (BN)



según la fórmula:

$$BN = 7 + \frac{\text{peso de la rebaba en gramos}}{2}$$

La escala de notas de vaso está limitada por arriba por la nota 10, que corresponde a un peso de rebaba de 6 gramos o más.

2. Determinación del tiempo de cierre según la norma DIN 53 465

Se coloca la masa de moldeo en un molde de vaso según DIN 53 465, calentado a 165° C, y se cierra el dispositivo. El tiempo desde el principio del llenado de la masa de moldeo hasta el principio del aumento de la presión debe ser en este caso de 15 segundos  $\pm$  1 segundo. La velocidad del émbolo de prensa hasta depositarse sobre el polvo o masa de moldeo debe ser de 2 cm por segundo  $\pm$  0,5 cm por segundo.

Por medio del cronómetro se mide como tiempo de cierre el período transcurrido desde el principio del aumento de la presión (que se observa en el manómetro de la prensa) hasta el paro del émbolo, observado en un dispositivo indicador con transmisión por palanca, aplicado a la prensa, o en un reloj de medición.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso.

Receta de preparación A

En un matraz provisto de refrigerador de reflujo y de agitador, se hizo hervir a 115° C una mezcla de 25,8 g de ácido cianúrico, 1665 g de epiclorohidrina y 0,3



- g de cloruro de benciltrietilamonio. Al cabo de 60 minutos el ácido cianúrico se había disuelto por completo. Pasados 60 minutos más, se enfrió la solución hasta 100°C. Luego se instilaron, en el curso de 150 minutos, 64 g de solución
5. de hidróxido sódico al 50 %. Durante todo el tiempo se destiló el agua azeotrópicamente a 100-110° C. A continuación se enfrió la suspensión de cloruro sódico y se la filtró. El filtrado, de color amarillo, se concentró a 60° C en el evaporador giratorio, y el residuo obtenido se evaporó todavía en alto vacío hasta constancia del peso.
- 10.

Se obtuvieron 62 g de una resina viscosa, amarilla. El contenido de epóxido de este producto bruto es de 9,0 equivalentes epoxídicos por kg, y el contenido de cloro, de 2,3 %.

15. El producto bruto obtenido se agitó bien con 200 cc de isopropanol. Se formó una sustancia blanca y cristalina, que se filtró después de 1 hora a la temperatura ambiente y se lavó por dos veces con 30 cc de isopropanol. Después de secar en el secadero de vacío a 60° C,
20. se obtuvieron 49,5 g de un polvo blanco, seco. Este polvo contenía 9,7 equivalentes epoxídicos por kg (15,6 % de oxígeno epoxídico) y 0,72 % de cloro. El rendimiento es el 83,5% del teórico, en relación al ácido cianúrico utilizado.



Receta de preparación B:

Se hizo hervir a 115° C una mezcla de 25,8 g de ácido cianúrico, 278 g de epíclorohidrina y 0,3 g de cloruro de benciltrietilamonio. Al cabo de 60 minutos el ácido cianúrico se había disuelto por completo y se dejó que la reacción prosiguiera todavía durante 60 minutos más. Se instilaron después, durante 150 minutos, 64 g de solución de hidróxido sódico al 50%. Durante este tiempo se destiló el agua azeotrópicamente a 100-110° C. Luego se enfrió la suspensión de cloruro sódico y se la filtró. Con centrando el filtrado amarillo en el evaporador giratorio, hasta 70° C, se obtuvieron 65 g de un producto bruto que contenía 8,2 equivalentes de epóxido por kg.

Se agitó bien el producto, a la temperatura ambiente, con 180 cc de isopropanol. Al cabo de una hora, se separó la substancia cristalina precipitada y se la lavó por dos veces con 20 cc de isopropanol. Después de secar en el secadero de vacío a 60° C, se obtuvieron 41,5 g de un polvo blanco, seco. Este polvo contenía 9,1 equivalentes epoxídicos por kg (14,6 % de oxígeno epoxídico) y 1,2 % de cloro. El rendimiento es del 69 % del teórico, en relación al ácido cianúrico introducido.

Receta de preparación C:

En un matraz provisto de refrigerador de reflujo y agitador se agitó a 100-110° C una mezcla de 362



g de ácido cianúrico, 3900 g de epíclorohidrina y 4 g de cloruro de benciltrietilamonio. Al cabo de 50 minutos, el ácido cianúrico se había disuelto por completo. Transcurridos otros 60 minutos, se instilaron en el curso de 2

5. horas 896 g de lejía de sosa cáustica al 50 %. Durante esta adición, se destiló a eotrópicamente el agua a 100-110° C, con reciclización de la epíclorohidrina al matraz de reacción. Después de otros 20 minutos, se enfrió la mezcla y se la filtró. El filtrado, de color amarillo, se concentró

10. en el evaporador giratorio, a 60° C, y se obtuvieron 836 g de una resina amarilla, viscosa. El contenido de epóxido fue de 7,8 equivalentes epoxídicos por kg (12,4 % de oxígeno epoxídico). Se agitó bien con 1300 g de isopropanol el producto bruto obtenido, lo que hizo que se separara

15. una substancia blanca y cristalina, que al cabo de 2 horas fue segregada por filtración a la temperatura ambiente y lavada dos veces con 100 g de isopropanol. Después de secar en el secadero de vacío, a 60° C, se obtuvieron 650 g de un polvo blanco, seco. Este polvo contenía 13,6 % de

20. oxígeno epoxídico (equivalente de epóxido por kg. 8,5) y 1,0 % de cloro. El rendimiento resultó ser el 79% del teórico, en relación al ácido cianúrico. El producto es completamente estable a la temperatura ambiente.



- Se disolvieron en 225 g de acetona 300 g del isocianurato de triglicidilo obtenido según la receta de preparación A y 180 g de 4,4'-diaminodieciclohexildimetilmetano. Al mismo tiempo, en un amasador a de doble artesa se mezclaron previamente 480 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit") y 15 g de estearato de calcio. A esta mezcla se añadió la solución de isocianurato de triglicidilo y endurecedor en acetona y se homogeneizó bien. Se originó así una pasta, en la que se esparcieron en pequeñas porciones 150 g de fibras de vidrio (de 6 mm de longitud). Tan pronto como las fibras de vidrio estuvieron uniformemente distribuidas, se secó la masa en un secadero de vacío, a 60°C durante 6 horas. Luego se molió el producto, convirtiéndolo en un granulado.
15. Estas masas de moldeo se pudieron prensar sin dificultades a 165° C, sin calentamiento previo. Los tiempos de prensado se eligieron igual que es costumbre para las masas de moldeo de resina epóxida a base de resinas epóxidas convencionales (por ejemplo, las masas de moldeo ARALDIT, marca registrada de la casa CIBA), a saber:
20. 3 minutos para placas de 2 mm de espesor  
4 minutos para varillas VSM (60 x 10 x 4 mm)  
8 minutos para varillas DIN (120 x 15 x 10 mm)



Tabla 1

Masa de moldeo según el ejemplo 1

Propiedad	Método de ensayo	Unidad
Peso específico de la probeta	-	1,65
5. Nota de vaso (presión de ensayo) Tiempo de cierre (presión de ensayo)	interno DIN 53.465	Nota (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) Segundos (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) 7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> (500) 19 (500)
10. Después de prueba de almacenamiento de 24 h a 40°C Nota de vaso (presión de ensayo) Tiempo de cierre (presión de ensayo)	interno DIN 53.465	Nota (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) Segundos (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) 7 (500) 21 (500)
15. Después de prueba de almacenamiento de 24 h a 50°C Nota de vaso (presión de ensayo) Tiempo de cierre (presión de ensayo)	interno DIN 53.465	Nota (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) Segundos (presión de ensayo en kg/cm <sup>2</sup> ) 7 (500) 21 (500)
20. Merma en la elaboración Merma ulterior, 48 h, 110°C Merma ulterior, 168 h, 110°C Resistencia a la flexión Tenacidad al impacto Tenacidad al impacto en entalla Índice Martens Combustibilidad	DIN 53.464 DIN 53.464 DIN 53.464 VSM 77.103 VSM 77.105 VSM 77.105 DIN 53.458 VDE 1930	% % % kg/cm <sup>2</sup> cmkg/cm <sup>2</sup> cmkg/cm <sup>2</sup> °C grao segundo 0,014 6,8 3,6 2,8 135
Factor de pérdida tg δ (50 Hz, 20°C) Constante de dielectricidad ε (50 Hz, 20°C)	VDE 0303 ..	0,60 6,1
Resistencia específica en seco: al cabo de 24 h en H <sub>2</sub> O, a 23°C Resistencia superficial en seco: al cabo de 24 h en H <sub>2</sub> O, a 23°C Resistencia a las corrientes de fuga	VDE 0303 VDE 0303 VDE 0303	ohmios x cm ohmios x cm ohmios ohmios grao
		2,4 : 10 <sup>14</sup> 1,3 : 10 <sup>12</sup> 5,5 : 10 <sup>12</sup> 1,6 : 10 <sup>10</sup> KA 3c



EJEMPLO 2

Se disolvieron en 75 g de acetona 100 g del isocianurato de triglicidilo empleado en el Ejemplo 1 y se mezcló la solución, en una amasadora de laboratorio de artesa doble, con 55 g de 4,4'-diaminodieciclohexildimetilmetano, 3 g de estearato cálcico y 155 g de creta en polvo. Al cabo de 15 minutos se esparcieron en la mezcla 50 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos. La masa se secó después durante 2 horas, a 60°C, en un secadero de vacío.

EJEMPLO 3

Se disolvieron en 75 g de acetona 100 g del isocianurato de triglicidilo obtenido según la receta de preparación B y se mezcló la solución, en una amasadora de laboratorio de artesa doble, con 60 g de 4,4'-diaminodieciclohexil-dimetilmetano, 5 g de estearato de calcio y 160 g de creta en polvo. Al cabo de 15 minutos se esparcieron en la mezcla 50 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos. Luego se secó la masa en un secador de vacío, a 60° C.



20 SEP 1955

EJEMPLO 4

Se disolvieron en 75 g de acetona 100 g del isocianurato de triglicidilo obtenido según la receta de preparación C y se mezcló la solución, en una amasadora de laboratorio de artesa doble, con 55 g de 4,4'-diaminodicyclohexil-dimetilmetano, 5 g de estearato de calcio y 155 g de caolin calcinado (marca registrada "Molochit"). Al cabo de 15 minutos se esparcieron en la mezcla 50 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos. A continuación se secó la masa durante 2 horas en un secador de vacío, a 60°C.

EJEMPLO 5

Se disolvieron en 75 g de acetona 100 g del isocianurato de triglicidilo empleado en el Ejemplo 1 y se mezcló esta solución, en una amasadora de laboratorio de artesa doble, con 60 g de 4,4'-diaminodicyclohexil-dimetilmetano, 3 g de estearato cálcico y 160 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit"). Al cabo de 15 minutos se esparcieron en la mezcla 50 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos. A continuación se secó la masa durante 2 horas en un secador de vacío, a 60° C.



Igual que con la masa de moldeo preparada según el Ejemplo 1, los productos de los Ejemplos 2 a 5 se pudieron prensar bien a 165° C y desmoldear con facilidad. En la Tabla 2 que sigue se indican las propiedades de las probetas obtenidas con estas masas.

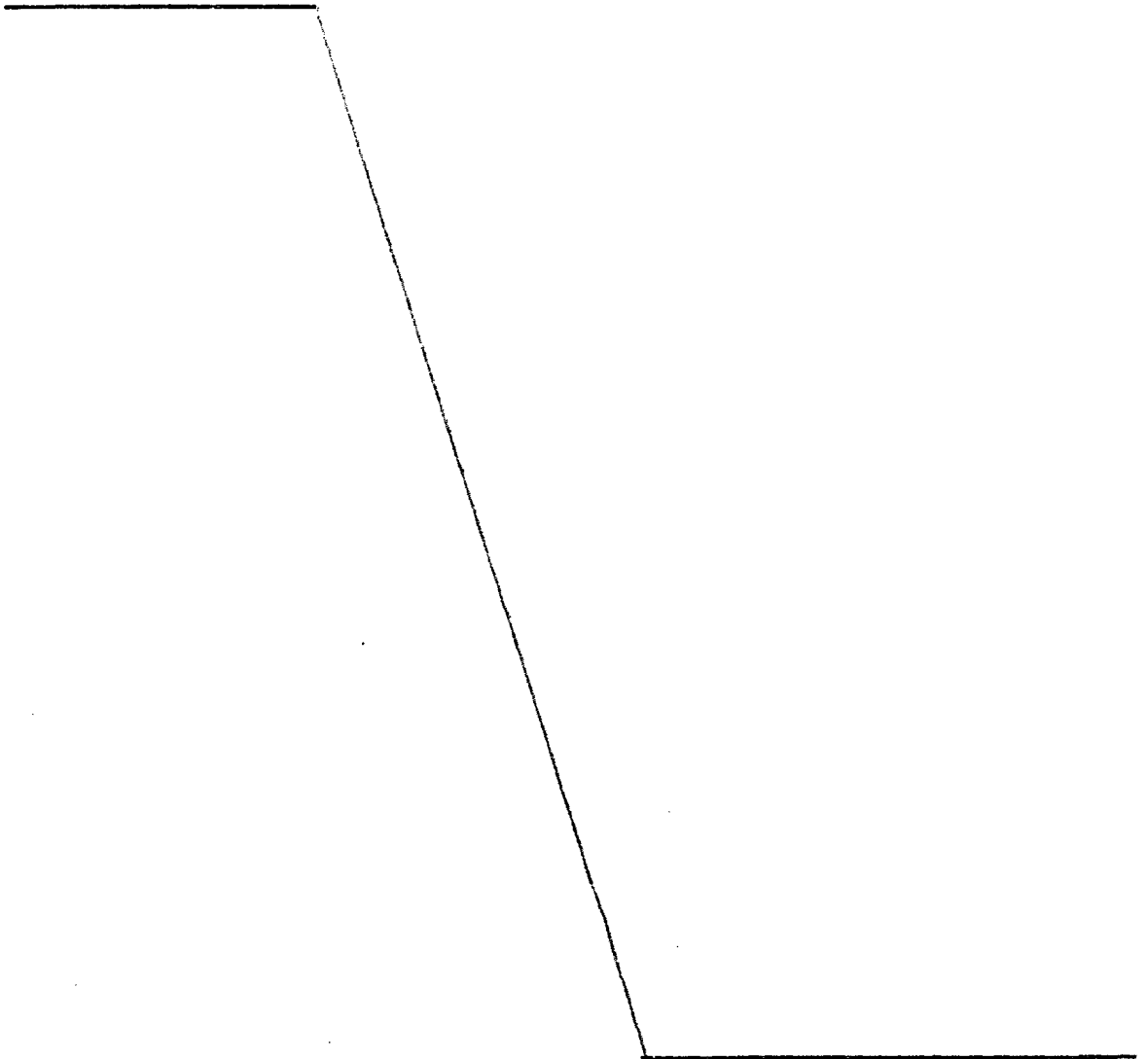




Tabla 2

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Masa de moldeo según el Ejemplo			
			2	3	4	5
5. Índice Martens	DIN 53.458	°C	186	173	173	204
10. Factor de pérdida $\tan \delta$ (50 Hz, a 20°C)	VDE 0303		0,014	0,012	0,015	0,014
Constante de dielectricidad $\epsilon$ (50 Hz, a 20°C)			6,31	6,1	5,8	5,7
15. Resistencia específica en seco:	VDE 0303	Ohmios x cm	$1,5 \cdot 10^{15}$	$3,3 \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{15}$
al cabo de 24 horas en H <sub>2</sub> O, a 23°C		Ohmios x cm	$2,2 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$3,9 \cdot 10^{14}$	$6,3 \cdot 10^{14}$
20. Resistencia a las corrientes de fuga	VDE 0303	grado	KA3c	KA3c	KA3c	KA3c



Las probetas preparadas según el Ejemplo 5 se almacenaron a 150° C durante largo tiempo y luego se midió la resistencia a las corrientes de fuga. Aun después de un mes de almacenamiento a 150° C, dicha resistencia fué todavía invariablemente KA3c (medición según la norma VDE 0303).



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 13066/65 del 21.9.65.

5. 1. Procedimiento para preparar masas de moldeo endurecibles, caracterizado porque comprende incorporar a cianurato de triglicidilo o isocianurato de triglicidilo, una poliamina cicloalifática, como endurecedor, y materias de relleno.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación, caracterizado por utilizarse, en concepto de endurecedor, 4,4'-diaminodiciclohexildimetil-metano.
3. Procedimiento para preparar masas de moldeo endurecibles.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Septiembre 1966  
p.a.

**JAIME ISERN**

**D. D.**

Firmado: LUIS REY PADILLA