



335,388

**335388**

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS ENDURECIBLES DE RESINA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocido es el empleo de materias de relleno en los cuerpos moldeados de resinas para colada a base de poliésteres insaturados. Con ello se suelen modificar profundamente las propiedades de los cuerpos colados. Resulta así posible una mejora de las propiedades mecánicas y, por ejemplo, el aumento de la estabilidad de la forma en caliente según Martens, y en general se logra también el abaratamiento de la masa de resina para colada. Como ventajas no despreciables cabe señalar también la menor con-

5.

**POOR  
QUALITY**



= 2 =  
**335388**

- tracción de volumen (o "rechupe") que se presenta al endurecer la masa de resina de colada y la reacción exotérmica menos intensa. No obstante, la mayoría de las materias de relleno conocidas adolecen de inconvenientes manifiestos.
5. Por ejemplo, se consideran desventajas la acción abrasiva que se produce durante la elaboración de las materias de relleno inorgánicas empleadas con mayor frecuencia en la técnica y el aumento del peso específico de los cuerpos moldeados. Pero sobre todo en la industria electrotécnica
  10. la utilización de resina de poliésteres insaturados extendidas con materias de relleno está limitada por la deficiente resistencia a las corrientes de fuga y al arco voltaico, así como por el aumento, a menudo considerable, de las pérdidas dieléctricas. Empleando por ejemplo,
  15. polvo de cuarzo como materia de relleno, se empeoran las propiedades eléctricas de las resinas de poliésteres insaturados para colada. Con el fin de obviar estos inconvenientes, se ha propuesto ya una serie de materias de relleno inorgánicas especiales, como dihidrato de sulfato
  20. cálcico, óxido de aluminio, caolín, silicatos y grafitos, las cuales aportan una mejora de la resistencia a las corrientes de fuga y/o de la resistencia al arco voltaico, o en todo caso mantienen estas resistencias, y en parte no ocasionan ningún aumento importante del factor de pérdida dieléctrica  $\tan \delta$ .
  25. Sin embargo, ninguna de estas



335388

materias de relleno influyen simultáneamente en sentido positivo en todas las tres propiedades eléctricas que se han citado. Por último, también en la patente alemana nº 1.194.141 se ha propuesto un procedimiento para pre-

5. preparar masas de poliéster para moldeo que contienen como materias de relleno, entre otras substancias, poliestireno, en polvo o masas de poliéster molidas y endurecidas. No obstante, empleando estas materias de relleno se obtienen cuerpos de moldeo que no tienen buena resistencia al arco voltaico.
- 10.

Ahora bien, los inconvenientes antes mencionados cuando se emplean poliésteres insaturados como componente de la resina pueden evitarse por completo, o a lo menos en gran parte, y lograrse una resistencia al arco voltaico especialmente buena y pérdida dieléctrica baja, si se emplean como materias de relleno diciandiamida o ciertos derivados triacínicos de peso molecular no mayor de 1000, punto de fusión superior a 120°C y ninguna solubilidad perceptible a 120° en el componente de resina.

- 15.
20. Muy buena aptitud como tales materias de relleno tienen particularmente la melamina, la acetoguanamida, la benzoguanamina, el ácido cianúrico y la diciandiamida.



= 4 =

335388

- Otra ventaja de las materias de relleno nitrogenadas de acuerdo con este invento consiste también en que adiciones relativamente pequeñas a materias de relleno eléctricamente peores, como el polvo de cuarzo,
5. irrogan ya una mejora considerable.

- Objeto de este invento son por lo tanto mezclas de resina endurecibles que contienen como componente resinoso un poliéster insaturado, así como uno o varios catalizadores del endurecimiento y materias de relleno,
10. mezclas que se caracterizan en que la materia de relleno está constituida, por lo menos en parte, por un compuesto nitrogenado del grupo de los derivados triacínicos o la diaciandiamida, compuestos que tiene peso molecular no mayor de 1000, punto de fusión superior a 120°C y ninguna solubilidad perceptible a 120°C en el componente resinoso.
15. De preferencia, el compuesto nitrogenado en cuestión se halla en la mezcla en cantidad de 30 partes en peso por lo menos, y particularmente de 40 a 200 partes en peso, por cada 100 partes en peso de poliéster insaturado.

- La expresión "endurecimiento" en la forma
20. en que aquí se usa, significa la conversión de los sistemas resinosos anteriores en productos reticulados, insolubles e infusibles, y por ello por lo general con formación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de colada, cuerpos de prensa, laminados o estructuras superficiales,



como películas de laca o revestimientos.

Derivados triacínicos aptos como materia de relleno para los fines de invento con, por ejemplo, la amelina, la amelida, el melamo, la formoguanamina, la acetoguanamina, la benzoguanamina, las mono-alkilmelaminas, la N-fenilmelamina, la mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-metilolmelamina, la tetrahidrobenzoguanamina, la hexahidrobenzoguanamina y, en particular, el ácido cianúrico, la melamina y la dicianidamida.

10.

De los poliésteres insaturados, pueden emplearse en las mezclas endurecibles de este invento todas las clases conocidas. Cabe señalar:

15.

a) Los poliésteres insaturados en el sentido estricto a base de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos alfa,beta-insaturados y dioles o polioles, que eventualmente pueden estar modificados con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados.

20.

En concepto de ácidos policarboxílicos alfa, beta-insaturados de los que se derivan tales poliésteres merecen mención:

- el ácido maleico,
- el ácido fumárico,
- el ácido mesacónico,
- el ácido citracónico,



= 6 =

335388

el ácido itacónico,  
el ácido tetrahidroftálico, y  
el ácido aconítico.

5. En concepto de dioles o polioles de los que pueden derivarse tales poliésteres insaturados merecen mención:

10. el etilenglicol,  
el dietilenglicol,  
el trietilenglicol,  
el propilenglicol-1,2,  
el propilenglicol-1,3,  
el butandiol-1,4,  
el 2-metilpentandiol-2,4,  
15. el pentandiol-1,5,  
el hexandiol-1,6;  
el éter bis-beta-oxietílico de bisfenol A  
(2,2'-bis(p-oxifenil)-propano) o de  
tetracloro-bisfenol A;

20. la glicerina,  
la diglicerina,  
el trimetiloletano,  
el trimetilolpropano,  
el butantriol-(1,2,4);  
25. el hexantriol,



= 7 =

335388

la pentaeritrita, y  
el éter pentaclorofenilglicerínico.

En concepto de ácidos dicarboxílicos o poli-  
carboxílicos saturados que eventualmente pueden em-  
plearse en conjunción para modificar los poliésteres  
insaturados, cabe citar a título de ejemplos:

5. el ácido oxálico,
- el ácido succínico,
10. el ácido glutárico,
- el ácido adípico,
- el ácido pimélico,
- el ácido suberínico,
- el ácido acelaico,
15. el ácido sebácico,
- el ácido hexahidroftálico,
- el ácido tri-carbalílico; y asimismo
- el ácido ftálico,
- el ácido isoftálico,
- el ácido tereftálico,
20. el ácido 2,6-naftalindicarboxílico,
- el ácido difenil-o,o'-dicarboxílico,
- el ácido bis-(p-carboxifenílico) de etilenglicol,
- el ácido tetracloroftálico,
- el ácido hexacloroendomctilentetrahidroftálico, y
- el ácido tetraclorosuccínico.



= 8 =  
**335388**

- b) Los poliésteres insaturados a base de dialcoholes o polialcoholes insaturados y ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos insaturados, que eventualmente pueden estar modificados por dialcoholes o polialcoholes saturados y/o ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos saturados.
- 5.

En concepto de polioles insaturados de los que se derivan tales poliésteres merecen mención:

- el 1,6-bis(hidroximetil)-2,5-endometilen-ciclohexeno-3,
10. el 1,1-bis(hidroximetil)-ciclohexeno-3 y  
el 1,1-bis(hidroximetil)-6-metil-ciclohexeno-3.

- En concepto de ácidos policarboxílicos insaturados, así como de ácidos policarboxílicos saturados y polialcoholes saturados eventualmente empleados en conjunción, entran en consideración para estructurar los poliésteres insaturados clasificados en b) los mismos que para las poliésteres insaturados clasificados en a).
- 15.
- 20.

- c) Los prepolímeros y telómeros, todavía solubles e infusibles, obtenibles por prepolimerización o respectivamente telomerización de los ésteres dialílicos o los ésteres bis-(cloralílicos) de ácidos dicarboxílicos, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico, en pre-
- 25.



335388

- sencia de reguladores, o respectivamente telógenos, apropiados, como alcoholes, cetonas, cloruros de hidrógeno y fosfitos de dialkilo; como, por ejemplo, los prepolímeros de ftalato de dialilo que se hallan en el comercio con la marca registrada "DAPON".
- 5.
- Para tales sistemas de resina endurecible a base de poliésteres insaturados pueden emplearse los catalizadores del endurecimiento formadores de radicales que ya se conocen, y en particular los peróxidos orgánicos, como el peróxido de benzoilo, el peróxido de metil-etilcetona, el hidroperóxido de butilo terciario, el peróxido de dibutilo terciario o el hidroperóxido de hidroxiciclohexilo.
- 10.
- Además, pueden emplearse al mismo tiempo como aceleradores del endurecimiento, si se quiere, sales metálicas solubles (por ejemplo, sales de vanadio, como los fosfonatos de vanadio) o sales férricas, níquelicas y en particular cobálticas de ácidos orgánicos superiores, como el octoato de cobalto o el naftenato de cobalto. Una adición de tales aceleradores metálicos es recomendable sobre todo cuando las composición sirven para preparar recubrimientos, estratificaciones y similares que han de hacerse endurecer en presencia del oxígeno del aire, porque en este caso el endurecimiento de polimerización en
- 15.
- 20.
- 25.



= 10 **335388**

la masa es reforzado y mejorado por un proceso complementario de secado oxidativo en la superficie. Son aptas además como aceleradores del endurecimiento las aminas aromáticas terciarias, como las N,N-dialkylanilinas.

5. Los sistemas de resina de poliésteres insaturados contienen asimismo con ventaja monómeros copolimerizables, como en particular estireno, ester de ácido acrílico o ftalato de dialilo. También pueden añadirse disolventes orgánicos y/o plastificantes.

10. A los sistemas de resina endurecibles empleados conforme a este invento pueden agregarse además, como es lógico, los aditivos usuales, como agentes para el desmoldeo, agentes protectores contra el envejecimiento, sustancias incombustibilizantes, colorantes o pigmentos.

10. La cantidad añadida de derivado triacínico, urea, tiourea, guanidina o sus derivados es convenientemente de 30 partes en peso, a lo menos, por cada 100 partes en peso de poliéster insaturado. Se emplean con particular predilección cantidades de 40 partes en peso a 200 partes en peso de materia de relleno nitrogenada por cada 100 partes en peso de poliéster insaturado.

20. Además de las nuevas materias de relleno nitrogenadas que aquí se proponen, las mezclas resinosas



# 335388

- endurecibles a que se refiere este invento pueden aún complementarse, si se quiere, con otras materias de relleno y/o agentes de refuerzo conocidos, como por ejemplo, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como polvo de aluminio.
- 5.

- El campo preferido de aplicación técnica de las mezclas resinosas rellenas de este invento es el sector de las resinas para colada. Los cuerpos colados que se obtienen pueden utilizarse para los más diversos componentes de construcción, sobre todo en la Electrotecnia; y en especial, por ejemplo, como soportes de alta tensión, aisladores de apoyo y colgantes (cabe también el empleo al aire libre), piezas aislantes de aparatos de conexión eléctrica, como disyuntores de carga y cámaras de explosión, y asimismo como pasamuros y en la construcción de transformadores de tensión y de corriente. Pero también es posible el empleo, con buen resultado, de las mezclas resinosas endurecibles en otros sectores; por ejemplo, como resinas de laminación, adhesivos, masas para prensar, polvos de sinterización, masas para revestimiento y estratificación, masas para obturar y espatular, resinas de impregnación y de inmersión.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En los ejemplos que siguen, las partes sig-



= 12 =

335388

nifican, si no se indica otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se han medido en grados centígrados. Los volúmenes y las partes en peso se corresponden como el mililitro y el gramo.

5. EJEMPLO 1.

Se prepararon, por mezcla a la temperatura ambiente, las formulaciones de resina para colada que se reseñan en la tabla que sigue (muestras 1 a 8) y, para determinar los valores característicos, se las coló en moldes de aluminio (de 40 x 10 x 140 mm; 130 x 130 x 2 mm; y 130 x 130 x 44 mm), se las gelificó a la temperatura ambiente durante 5 horas y a continuación se las endureció a 90°C durante 4 horas.

En la tabla se significa con:

15. Resina de poliéster I: Un producto obtenible en el comercio con la marca registrada "POLYLITE TX", que constituye una resina de poliéster insaturado muy transparente y poco viscosa, disuelta en éster acrílico.
20. Resina de poliéster II: una resina de poliéster insaturado disuelta en estireno, que se halla en el comercio con la marca registrada "LEGUVAL W 50"; índice de acidez, < 15; contenido de estireno, 40 %; viscosidad a 20°C, 3000 cP aproximadamente; peso específico, 1,10.



Las muestras que contienen las materias de relleno conformes a este invento presentan en estado endurecido, en comparación con los sistemas sin relleno o rellenos con polvo de cuarzo, no sólo mucho mejor resistencia al arco voltaico, sino, en comparación con los últimos, también pérdidas dieléctricas menores a 20°C y a 60°C.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
10. Resina de poliéster I	100	100	100	100				
Resina de poliéster II					100	100	100	100
Peróxido de metiltilceto- na al 40% en ftalato de dibutilo	3	3	3	3	3	3	3	3
15. Solución de naftonato de cobalto en ftalato de dibutilo, que con- tiene 6% de cobalto metálico	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polvo de cuarzo "K 8"		160				100		
Melamina			50				40	
Benzoguanamina				80				50
20. Estabilidad de la forma en caliente según Mar- tens, DIN, en °C	52	61	55	57	54	67	60	58
Resistencia al arco voltaico, VDE 0303, grado	L1	L1	L4	L4	L1	L1	L4	L4
Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz) en %								
a 20°C	1,0	2,6	0,7	1,4	0,4	2,1	0,5	0,9
a 60°C	3,5	6,3	2,3	4,5	1,0	3,9	1,2	2,2



EJEMPLO 2.

335388

Se prepararon unas muestras 1 a 11 procediendo igual que en el ejemplo anterior, pero con la diferencia de que el endurecimiento se efectuó a 40°C y durante 24 horas.

5. En la tabla que sigue se significa con:

Resina de poliéster III: una resina de poliéster saturado, disuelta en estireno, que se obtiene en el comercio con la marca registrada "POLYLITE 8001"; índice de acidez, 30; contenido de estireno, 33%; viscosidad a 20°C, 1100 a 1300 cP; peso específico, 1,13.

10.

Las muestras 3 y 7 a 11, conformes al invento, presentan sin excepción estabilidad de la forma en caliente según Martens relativamente alta, muy buena resistencia al arco voltaico y pérdidas dieléctricas bajas a 20°C y a 40°C; mientras que las muestras comparables no reúnen en ningún caso estas buenas propiedades todas al mismo tiempo.

15.



# 335388

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Resina de poliéster II	100	100	100								
Resina de poliéster III				100	100	100	100	100	100	100	100
5. Peróxido de benzilo (pasta al 50% en ftalato de dibutilo)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Solución al 5% de N,N-dietilanilina en ftalato de dibutilo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10. Polvo de cuarzo		100			120						
Hidrato de óxido de aluminio						120					
Diciandiamida							50				
Melamina			50					50			
15. Ácido cianúrico									50		
Acetoguanamina										50	
Diciandiamida											50
Estabilidad de la forma en caliente según Martens, en °C	56	65	63	40	62	54	67	66	69	46	44
20. Resistencia al arco voltaico, VDE 0303, grado	L1	L1	L4	L1	L1	L4	L4	L4	L4	L4	L4
Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz), en %											
25. a 20°C	0,5	2,2	0,4	0,8	3,3	8,5	0,8	0,7	0,7	1,0	0,7
a 40°C	0,7	2,9	0,7	4,8	5,0	15	1,5	1,2	1,4	6,0	2,8



= 16 =

335388

EJEMPLO 3.

La preparación de los cuerpos de ensayo se efectuó como en el ejemplo 1. La resina de poliéster insaturado IV se preparó por reacción, a temperatura elevada, de 5 moles de ácido isoftálico, 1 mol de anhídrido ftálico y 6 moles de anhídrido maleico con 12,5 moles de propilenglicol y adición de 0,02% en peso de hidroquinona, y el producto de condensación sólido obtenido (índice de acidez, 25) se trató con estireno de modo que el contenido de estireno de la resina de poliéster IV lista para el uso fuera del 30% y la viscosidad de unas 5000 centipoises a 25°C.

Nuevamente tienen las muestras 4 a 7, conformes al invento, sin excepción el máximo grado de resistencia al arco voltaico y al mismo tiempo pérdidas dieléctricas bajas, tanto a temperatura normal como a temperatura ligeramente alta.



335388

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Resina de poliéster IV	100	100	100	100	100	100	100
Peróxido de metil-etil-cetona al 40% en ftalato de dibutilo	3	3	3	3	3	3	3
5. Solución de naftenato de cobalto en ftalato de dibutilo (6% de cobalto)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polvo de cuarzo K8		100					
Trihidrato de óxido de aluminio			100				
10. Acetoguanamina				35			
Melanina					50		
Benzoguanamina						50	
Ácido cianúrico							50
15. Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN, en °C	64	76	74	65	71	66	69
Resistencia al arco voltaico, VDE 0303, grado	L1	L1	L4	L4	L4	L4	L4
Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz), en %							
a 20°C	0,5	3,1	3,0	3,5	0,5	0,6	0,4
a 60°C	1,4	4,7	9,9	5,7	1,3	2,1	1,2
20.							



335388

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declarará nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 252/66 del 10 de enero de 1966, y nº del 19 de diciembre de 1966, existiendo en ambas unidad de invención:

1. Procedimiento para preparar mezclas endurecibles de resina, que contienen un poliéster insaturado, como componente resinoso, uno o más catalizadores del endurecimiento y materias de relleno, caracterizado en que la materia de relleno está constituida, a lo menos en parte, por un compuesto nitrogenado del grupo de los derivados triacínicos y la dicianidamida, compuesto que tiene peso molecular no mayor de 1000, punto de fusión superior a 120°C y ninguna solubilidad perceptible a 120°C en el componente resinoso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto nitrogenado que se emplea como materia de relleno se halla en cantidad de 30 partes en peso a lo menos, y preferentemente de 40 a 200 partes en peso, por cada 100 partes en peso de poliéster insaturado.



**335388**

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el componente resinoso es una resina para colada.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por contener melamina en concepto de materia de relleno.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por contener ácido cianúrico en concepto de materia de relleno.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por contener acetoguanamina o benzoguanamina en concepto de materia de relleno.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por contener además un monómero copolimerizable.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por contener estireno o ftalato de dialilo en concepto de monómero copolimerizable.
9. Procedimiento para preparar mezclas endurecibles de resina.

= 20 =

335388



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 20 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de enero de 1967

p.a.

5.

JAME ISERN

*Jose Rodriguez*  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ