

371133



P.-42.667

Docket 17-MY-1608
Markovitz et al

371133

Memoria descriptiva

| |
|-------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION C. |
| CLASE <u>608</u> |
| SUBCLASE <u>g</u> |

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 1 River Road, Schnectady, Nueva York, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE AGENTES DE CURADO PARA RESINAS EPOXIDICAS".-

(Clase Internacional C08g)

2 OCT.



Esta invención se refiere a composiciones de resina epoxídica y a agentes de curado para las mismas. Más particularmente, se refiere a composiciones nuevas y útiles de resina epoxídica que se caracterizan por cualidades mejoradas de aislamiento eléctrico bajo alto voltaje.

Con el desarrollo de maquinaria electrodinámica que opera a voltajes cada vez mayores, ha surgido una correspondiente necesidad de materiales aislantes eléctricos que satisfagan requisitos más rigurosos tales como la capacidad de trabajar a temperaturas de funcionamiento más altas y a voltajes que producen efecto corona, todo ello con pérdidas eléctricas que se mantengan en un mínimo. Hablando en términos generales, es relativamente fácil encontrar materiales aislantes eléctricos tales como materiales resinosos, etcétera, que posean una o varias de las cualidades deseables de aislamiento eléctrico que se buscan para el funcionamiento de la maquinaria eléctrica de alto voltaje. En cambio, rara vez se encuentran en un solo material aislante eléctrico un conjunto de propiedades que lo hagan adecuado por sí solo para unas condiciones de operación tan rigurosas. Por ejemplo, las resinas de silicona en general se caracterizan por una resistencia muy satisfactoria a la descarga luminosa. Sin embargo, a temperaturas elevadas durante un período de tiempo, tales siliconas forman con frecuencia materiales cauchoides que tienen una temperatura de deformación por el calor relativamente baja, lo que da por resultado bajas resistencias a la tracción, a la flexión y a la compresión, y en definitiva, el fallo bajo los esfuerzos

26.9.69

371133



mecánicos a los que se ven sometidas en el equipo giratorio moderno.

De lo anterior se deduce evidentemente que existe una clara necesidad de aislamiento eléctrico que combine en un material una resistencia adecuada a los diversos esfuerzos eléctricos y mecánicos que se experimentan en las máquinas electrodinámicas de alto voltaje.

Inesperadamente, se ha encontrado que resinas epoxídicas curadas con ciertas composiciones de organoestaño son muy adecuadas para propósitos de aislamiento eléctrico, bien sea como tales o en cintas y similares, las cuales no solamente son resistentes a la descarga luminosa bajo esfuerzos de alto voltaje, sino que además poseen una temperatura de deformación por el calor muy elevada con sus satisfactorias cualidades físicas acompañantes tales como resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, etcétera, y que poseen al mismo tiempo un factor de disipación o pérdidas muy bajo a temperaturas y voltajes elevados, y resistencia al deterioro por descarga luminosa.

Hablando en términos generales, los compuestos de organoestaño de la presente invención se utilizan con resinas epoxídicas en cantidades comprendidas entre aproximadamente 20 y 120 partes en peso, y preferiblemente 80 partes en peso por cada 100 partes de resina epoxídica. Puede utilizarse también material adicional ácido o anhídridos.

Puede utilizarse cualquiera de entre cierto número de materiales de organoestaño, específicamente materiales organoestannoicos, tales como el óxido o mate-

26.9.69



riales que producen el óxido, en relación con la presente invención.

En términos generales, se prefieren óxidos y combinaciones de dialcohilestano y diarilestano, incluyendo típicamente, óxido de dimetilestano, óxido de butil-propilestano, óxido de dihexilestano, óxido de difenilestano, óxido de di(4-metilfenil)estano, óxido de fenilbutilestano, y análogos. Pueden utilizarse otros materiales de organoestano tales como ésteres tipificados por el acetato, propionato y laurato, entre otros, y haluros tales como el cloruro, bromuro y yoduro, los cuales proporcionan una fácil entrada del estano en la composición orgánica.

El resto que contiene el estano se hace reaccionar con un material orgánico de carácter ácido o anhídrido para formar el material endurecedor o de reticulación de la resina epoxídica. Entre tales materiales ácidos que son útiles se encuentran los ácidos sebácico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, ácidos grasos dimerizados insaturados tales como el Acido Dímero de Emery Chemical's "Empol 1010", y los ácidos isoftálico y tereftálico. Se pueden emplear ácidos carboxílicos que posean otros grupos funcionales orgánicos tales como materiales de función amina como el ácido ξ -amino caproico, ácido p-amino benzoico, ácido m-amino benzoico, ácido glutámico, y metionina. Pueden utilizarse también ácidos carboxílicos con función hidroxilo, tales como el ácido p-hidroxibenzoico, ácido m-hidroxibenzoico, ácido 7-hidroxihexanoico, y ácido 4-hidroxi-4'-carboxibifenilo. Entre los anhídridos que se



pueden utilizar se encuentra el aducto de anhídrido maleico con metilciclopentadieno, conocido como "Nadic Methyl Anhydride", fabricado por Allied Chemical Company, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido "Alkendic", anhídridos polímeros tales como poli(anhídrido poliazelaico), anhídrido cloréndico, anhídrido tetrabromoftálico, etcétera. A partir de una consideración de lo que antecede, otros materiales adecuados podrán ser deducidos por los expertos en la técnica.

En términos generales, el material de organoestaño se hace reaccionar con el material ácido en proporciones equimoleculares, si bien pueden emplearse excesos hasta del cincuenta por ciento de cualquiera de los materiales. Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de los presentes materiales de reticulación o curado de organoestaño.

Ejemplo A

Una mezcla de 303 g. (1,5 moles) de ácido sebácico y 373,5 g. (1,5 moles) de óxido de dibutilestaño en 1050 g. de benceno se agitó y calentó a reflujo en un matraz conectado a un colector Dean -Stark. Al cabo de 4,5 horas a 72-83°C, se habían recogido en el colector 26 g. (teórico, 27 g.) de agua, y los sólidos inicialmente presentes se habían disuelto casi por completo. Se filtró la mezcla de reacción para separar los 0,5 g. remanentes de material insoluble, y el filtrado se destiló a la presión atmosférica y a vacío para separar el disolvente dejando un aceite transparente, amarillo-ana-

26.9.69



ranjado que solidificó a la temperatura ambiente y se convirtió en un líquido que fluía libremente a 120°C. El contenido de estaño del producto era de 26,7% a 27,6%.

Ejemplo B

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un producto de la reacción entre el óxido de dibutilestano y el ácido p-aminobenzoico. Una mezcla de 249 g (1,0 moles) de óxido de dibutilestano y 274 g (2,0 moles) de ácido p-aminobenzoico en 1050 g de benceno se agitó y calentó en un matraz conectado a un colector Dean-Stark. Al cabo de 2 horas a 70-80°C, se recogieron 17,5 g (18 g teórico) de agua en el colector y se filtró la mezcla de reacción para separar una pequeña cantidad remanente de sólidos. Se destiló el filtrado a la presión atmosférica ambiente y luego a vacío para eliminar el benceno, dejando un aceite amarillo que se solidificó en un material vítreo a la temperatura ambiente y cristalizó luego lentamente para formar cristales blancos muy grandes. Sometido el material al análisis infrarrojo, se comprobó la inexistencia de óxido de dibutilestano o ácido p-aminobenzoico sin reaccionar. El producto de la reacción era un líquido que fluía libremente a 160°C, y el contenido de estaño era 22,9% a 23,7%.

25 Ejemplo C

Este ejemplo ilustra la preparación de un material de reticulación de resinas epoxídicas a partir de la reacción de óxido de dibutilestano y ácido p-hidroxibenzoico. Una mezcla de 249 g (1,0 moles) de óxido de dibutilestano y 276 g (2,0 moles) de ácido p-hidro-



xibenzoico en 600 g de benceno se agitó y calentó en un
matraz con un colector Dean-Stark. Al cabo de 3,5 horas a
71-81°C, se habían recogido 17,5 g (teórico, 18 g) de agua.
Se filtró la mezcla de reacción para separar 1 g de mate-
5 rial no disuelto, y el filtrado transparente de color ám-
bar pálido se destiló a la presión atmosférica y bajo va-
cío para eliminar el disolvente. El residuo remanente de
aceite amarillo claro solidificó en un material vítreo a
la temperatura ambiente, y tenía un contenido de estaño
de 22,8 a 23,6% basado en el contenido de estaño del
10 óxido de dibutilestaño. Se convirtió en un líquido a una
temperatura de 150°C aproximadamente.

Ejemplo D

15 Este ejemplo ilustra la preparación de un
agente de reticulación a partir de óxido de dibutilesta-
ño y "Nadic Methyl Anhydride" (NMA). Una mezcla de 500
g (2,81 moles) de "Nadic Methyl Anhydride" y 125 g (0,50
moles) de óxido de dibutilestaño se agitó y calentó, di-
20 solviéndose el óxido de dibutilestaño a una temperatura
de 128°C aproximadamente. Se agitó la mezcla de reacción
durante 2 horas más a 128-143°C, dando un aceite trans-
parente, de color ámbar pálido, que se solidificó a la
temperatura ambiente en un sólido céreo blando y que se
25 licuó a 100°C aproximadamente. El contenido de estaño
del producto, basado en el contenido de estaño del óxido
de dibutilestaño utilizado era de 9,3 a 9,6%.

Ejemplo E

30 Este ejemplo ilustra la preparación de un
26.9.69



agente de reticulación a partir de "Nadic Methyl Anhydride"
y óxido de dibutilestaño. Una mezcla de 375 g (2,11 moles)
de "Nadic Methyl Anhydride" y 250 g (1,00 moles) de óxido
de dibutilestaño se agitó y se calentó durante una hora
5 aproximadamente a 75-160°C y después durante 1,25 horas
a 161-173°C. El aceite transparente de color ámbar pro-
ducido se solidificó a la temperatura ambiente en un só-
lido céreo que se volvió fluido a 125°C aproximadamente.
El contenido de estaño del producto, basado en el conteni-
10 do de estaño del óxido de dibutilestaño, fue de 18,6 a
19,2%.

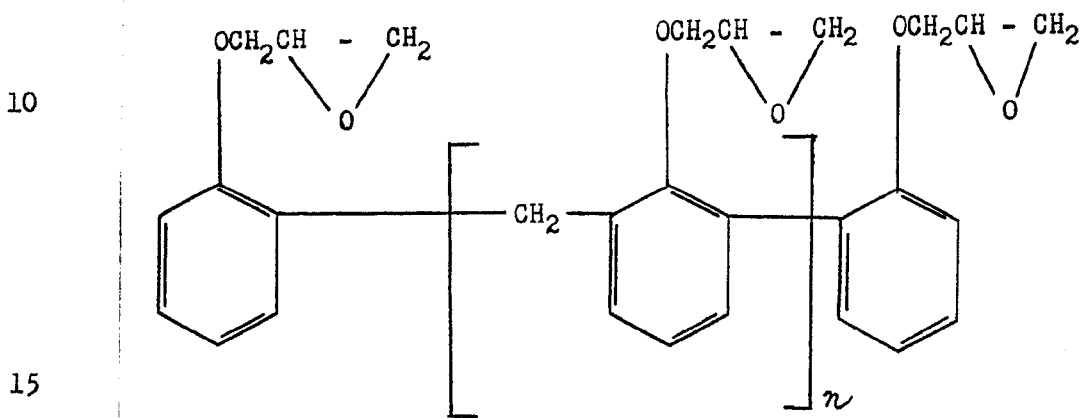
Cualquiera de las resinas epoxídicas o de
etoxilina usuales que poseen grupos epoxídicos en posi-
ción 1,2, son útiles en relación con la presente inven-
15 ción. Se incluyen las usuales resinas epoxídicas de di-
glicil-éter de bisfenol-A, así como las derivadas de
poliolefinas o glicéridos o aceites. Entre otras resi-
nas epoxídicas útiles se hallan las denominadas resinas
de novolaca epoxídicas y las resinas epoxídicas ciclo-
20 alifáticas. Tales resinas son bien conocidas en la técni-
ca, y algunas se indican, por ejemplo, en las patentes
2.324.483; 2.444.333; 2.494.295; 2.500.600; y 2.511.913.
Pueden utilizarse también mezclas de resinas epoxídicas.
Entre las resinas epoxídicas específicas utilizadas de
25 modo ejemplar en los siguientes ejemplos se hallan Epon 828
de la Shell Chemical Company, que es un diglicidil-éter
líquido de bisfenol-A que tiene un peso equivalente de
epóxido comprendido entre 185 y 192. Epon 1001 es un pro-
ducto de reacción de bisfenol-A y diglicidil-éter, normal-
mente sólido, fabricado por Shell y que tiene un punto de
30



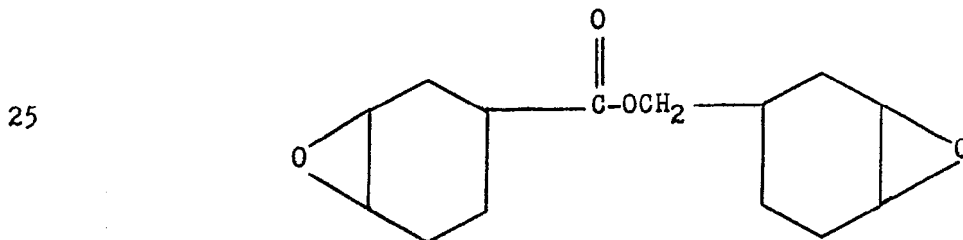
2.037.10

fusión comprendido aproximadamente entre 65 y 75°C, y un peso equivalente de epóxido de 450-550.

Las resinas de novolaca epoxídicas están representadas típicamente por Dow DEN 438, que tiene una funcionalidad de epóxido de 3,6 y un peso equivalente de epóxido de 175-182. Este material puede representarse por la fórmula



Muy útiles en relación con la presente invención son las resinas epoxídicas cicloalifáticas que tienen grupos epoxídicos 1,2, las cuales están representadas típicamente por ERLA 4221, que tiene un peso equivalente de epóxido de 126 a 140, fabricada por Union Carbide Plastics Company, y que tiene la siguiente formulación



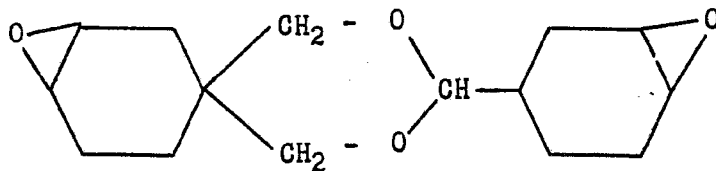
Todavía otra resina epoxídica útil es CY-175 (Ciba Products Company), que tiene un peso equivalente de

30
26.9.69



epóxido de 160 aproximadamente, y que se representa por la fórmula

5



10

15

20

En el curado de las diversas resinas epoxídicas con las composiciones de organoestaño, se fundió el material de organoestaño, produciéndose generalmente tal fusión a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y 160°C, en cuyas condiciones dichas composiciones eran fácilmente solubles en las resinas epoxídicas calentadas a 80-150°C, permaneciendo transparentes las soluciones cuando se enfriaron a la temperatura ambiente. Todas las muestras se curaron durante 15 horas a 160°C, a fin de establecer unas condiciones uniformes de tratamiento. No obstante, debe tenerse en cuenta que para muchos de los ejemplos son enteramente adecuados tiempos de curado más cortos y temperaturas de curado más bajas.

Ejemplo 1

25

30

En la Tabla I siguiente se muestran diversos resultados obtenidos cuando se curó la resina epoxídica ERLA 4221 con una mezcla del producto de la reacción de óxido de dibutilestaño y ácido sebácico del Ejemplo A con "Nadic Methyl Anhydride" (NMA) para acelerar el curado, expresándose todos los materiales en partes en peso, como se indica. Se indica en la tabla el factor de degradación después del curado como se indica arriba a diversas tempe

26.9.69



raturas, y la termodistorsión del material a $18,6 \text{ kg/cm}^2$ utilizando muestras de $12,5 \text{ cm} \times 12,7 \text{ mm} \times 12,7 \text{ mm}$ de acuerdo con ASTM D 648-56. La desviación de 254 micras se tomó como la temperatura de termodistorsión. También se indican en la tabla las resistencias a la tracción y el alargamiento para los materiales arriba citados.

TABLA I

| | Partes en peso | Partes en Peso | Partes en Peso |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|----------------|
| ERLA 4221 | 30 | 30 | 30 |
| Bu ₂ SnO-sebácico (Ejemplo A) | 30 | 30 | 30 |
| NMA | 10 | 20 | 30 |
| Contenido de Sn | 11,4-11,8% | 10,0-10,4% | 8,9-9,2% |
| Temperatura °C | Factor de degradación (Tan δ) | | |
| 25 | 0,0010 | 0,0014 | 0,0017 |
| 75 | 0,0030 | 0,0021 | 0,0076 |
| 100 | 0,0044 | 0,0029 | 0,017 |
| 125 | 0,015 | 0,012 | 0,040 |
| 150 | 0,038 | 0,033 | 0,048 |
| Desviación en Micras | Termodistorsión a $18,6 \text{ kg/cm}^2$, Temp. °C. | | |
| 25,4 | 75 | 90 | 76 |
| 127 | 91 | 103 | 83 |
| 10 (HDT) 254 | 99 | 112 | 89 |
| Resistencia a la tracción a 25°C | 317 Kg/cm ² | 302 Kg/cm ² | |
| Alargamiento de Rotura | 1,9% | 1,8% | |

26.9.69



Se determinó también la influencia del efecto corona sobre el tipo anterior de composiciones, utilizándose muestras de un espesor de 762 micras con un ensayo de efecto corona con electrodo de punta de aguja a 105°C en el aire a 3000 ciclos/seg. y 2500 volts con un interespacio de aire de 381 micras. En la Tabla II siguiente, que muestra los resultados de tales ensayos de efecto corona, se incluyen resultados obtenidos con otros materiales típicos comercialmente asequibles a fines de comparación.

10

TABLA II

| Muestra | Tiempo Medio de Fallo | | |
|----------------------------------------|-----------------------------------|------------|------------|
| Epon 1001-N-aminoetilpiperazina | 17 horas | | |
| 15 ERLA 4221-resina fenólica BRPA 5570 | 33 horas | | |
| Poli(tereftlato de etileno) | 21 horas | | |
| Poliimida aromática | 41 horas | | |
| <u>ERLA 4221</u> | <u>Bu₂SnO-sebácico</u> | <u>NMA</u> | |
| 20 30 partes | 30 partes (Ej.A) | 10 partes | 4055 horas |
| 30 partes | 30 partes (Ej.A) | 30 partes | 2889 horas |
| Caucho de silicona | Más de 5.000 horas | | |

Se observará en la Tabla II anterior, que la resistencia a la descarga luminosa de los presentes materiales es muchísimo mayor que la de otros materiales típicos con la excepción del caucho de silicona. Sin embargo, se apreciará, como se ha indicado arriba, que si bien el caucho de silicona posee una resistencia química satisfactoria, su deformación por el calor y su resistencia física pue-

30
26.9.69



den dejar mucho que desear en los casos en que se requieren tales características.

Ejemplo 2

5 En la Tabla III siguiente se indica el factor de degradación y las características de termodistorsión del material de resina epoxídica cicloalifática, CY-175, curado con óxido de dibutilestano-ácido sebácico y "Nadic Methyl Anhydride".

10

TABLA III

| | Partes en <u>Peso</u> | Partes en <u>Peso</u> | Partes <u>en Peso</u> |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| CY 175 | 30 | 30 | 30 |
| Bu ₂ SnO-Sebácico (Ej. A) | 30 | 30 | 30 |
| 15 NMA | 10 | 20 | 30 |
| Contenido de Sn | 11,4-11,8% | 10,0-10,4% | 8,9-9,2% |
| <u>Temperatura, °C</u> | <u>Factor de Degradación (60 ciclos, (Tan δ) 10 VPM)</u> | | |
| 20 25 | 0,0075 | No determinado | 0,0011 |
| 100 | 0,0023 | | 0,021 |
| 130 | 0,019 | | 0,036 |
| 155 | 0,054 | | 0,059 |
| 25 <u>Desviación en micras</u> | <u>Termodistorsión a 18,6 Kg/cm², Tem- peratura °C</u> | | |
| 25,4 | 81 | 85 | 72 |
| 127 | 93 | 99 | 83 |
| 254 (HDT) | 104 | 109 | 91 |

26.9.69



Ejemplo 3

Se prepararon piezas coladas muy duras, transparentes y de color ámbar, que eran extremadamente tenaces e incombustibles, curando una resina epoxídica, específicamente Epon 828, con el producto de óxido de dibutilestano-ácido sebácico del Ejemplo A, junto con cantidades catalíticas de 2-etil-4-metil-imidazol (EMI). El factor de disipación y la termodistorsión de diversas composiciones de tales materiales se indican en la Tabla IV a continuación.

TABLA IV

| | Partes en Peso | Partes en Peso | Partes en Peso | Partes en Peso |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 15 Epon 828 | 50 | 50 | 60 | 60 |
| Bu ₂ SnO-sebácico (Ej. A) | 50 | 50 | 40 | 40 |
| EMI | 1,5 | 2,5 | 1,5 | 2,5 |
| Contenido de Sn | 13,2-13,6% | 13,0-13,5% | 10,5-10,9% | 10,4-10,8% |
| 20 | <u>Factor de Degradación</u> | | | |
| Tan δ (60 ciclos, 25°C) | 0,0030 | 0,0032 | 0,0030 | 0,0032 |
| | <u>Termodistorsión a 18,6 Kg/cm²</u> | | | |
| 25 | 65°C | 56°C | 75°C | 71°C |

Ejemplo 4

Se obtuvieron también resinas útiles utilizando como agente de curado el producto de reacción de 1,5 moles de óxido de dibutilestano y un mol de ácido sebá

30
26.9.69



cico que habían reaccionado análogamente al procedimiento del Ejemplo A. El material de organoestaño contenía de 31,2 a 32,2% de estaño. Una pieza colada preparada a partir de 30 partes de resina epoxídica ERLA 4221, 30 partes del material de dibutilestaño-ácido sebácico y 30 partes de "Nadic Methyl Anhydride" tenía un factor de degradación a 60 ciclos de 0,0014 a 25°C; de 0,0047 a 100°C; de 0,018 a 130°C, y de 0,043 a 155°C.

Ejemplo 5

El producto de reacción del óxido de dibutil estaño con el ácido p-amino-benzoico del Ejemplo B se fundió a 160°C y se mezcló a continuación con Epon 828 ó DEN 438 en las proporciones indicadas en la Tabla V a continuación. Las soluciones de resinas transparentes permanecían transparentes después de enfriarse a la temperatura ambiente y se curaron como arriba a sólidos duros, transparentes, tenaces, de color ámbar, que tenían factores de degradación y características de termodistorsión como se indica en la Tabla V a continuación.

TABLA V

| | #1 | #2 | #3 | #4 |
|---------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| | Partes en | Partes en | Partes en | Partes |
| | <u>Peso</u> | <u>Peso</u> | <u>Peso</u> | <u>en Peso</u> |
| Epon 828 | 59,9 | | | |
| Den 438 | | 55 | 58,6 | 62,5 |
| Bu ₂ SnO-ácido-p-aminobenzoico (Ej. B) | 40,1 | 45, | 41,4 | 37,5 |
| Contenido de Sn | 9,2-9,5% | 10,3-10,7% | 9,5-9,8% | 8,6-8,9% |

26.9.69

- 15 - 371133

2 OCT



| Temperatura °C | Factor de Degradación | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|---------------------|--------|
| | Tan | σ | (60 ciclos, 10 vpm) | |
| 25 | No deter- | 0,0037 | No deter- | 0,0041 |
| 100 | minado | 0,0022 | minado | 0,0029 |
| 130 | | 0,0016 | | 0,0021 |
| 155 | | 0,0042 | | 0,001 |
| 175 | | 0,028 | | 0,0041 |

| Desviación en Micras | Termodistorsión a 18,6 Kg/cm ² . Temperatura °C | | | |
|----------------------|------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
| 25,4 | 111 | 144 | 163 | 155 |
| 127 | 133 | 152 | 168 | 164 |
| (HDT) 254 | 140 | 158 | 172 | 169 |

Ejemplo 6. El producto de reacción dibutilestano-ácido p-aminobenzoico del Ejemplo B se combinó con las resinas epoxídicas Epon 828 y DEN 438 en las proporciones indicadas en la Tabla VI a continuación, siendo los materiales resultantes muy duros y teniendo las otras características que se indican en la Tabla VI siguiente.

TABLA VI

| | Partes en Peso | Partes en Peso |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Epon 828 | 59,9 | |
| DEN 438 | | 58,6 |
| Bu ₂ SnO-ácido p-aminobenzoico (Ej. B) | 40,1 | 41,4 |
| Contenido de Sn | 9,2-9,5% | 9,5-9,8% |
| Resistencia a la Tracción a 25°C, Kg/cm ² | 345 | 260 |
| % Alargamiento a la rotura | 2,4 | 1,4 |
| Resistencia a la Flexión a 25°C, Kg/cm ² | 675 | 985 |

En la Tabla VII siguiente se muestra una compa-



5 ración de las resinas epoxídicas del Ejemplo 6 anterior con otras resinas epoxídicas típicas y otros materiales resinosos en lo que se refiere a la resistencia a la descarga luminosa, que se determinó de la misma manera que en el caso de la Tabla II anterior.

TABLA VII

| | <u>Muestra</u> | <u>Tiempo Medio de Fallo</u> |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| | Epon 1004 - Poli(ácido poliéster) | 18 horas |
| 10 | Epon 1001 - N-aminoetilpiperazina | 17 horas |
| | ERLA 4221 - Resina fenólica BRPA 5570 | 33 horas |
| | Poli(tereftalato de etileno) | 21 horas |
| | Poliimida aromática | 41 horas |
| 15 | Epon 828 (59,9 partes) - Bu_2SnO - Acido p-aminobenzoico (Ejemplo B) (40,1 partes) | 1164 horas |
| | DEN 438 (58,6 partes) - Bu_2SnO - Acido p-aminobenzoico (Ejemplo B) (41,4 partes) | 891 horas |
| 15 | Caucho de silicona | Más de 5.000 horas |

Ejemplo 7

20 El producto de reacción óxido de dibutil-estaño-ácido p-hidroxibenzoico del Ejemplo C se fundió por calentamiento a $150^{\circ}C$, y se mezcló en diversas proporciones con resinas epoxídicas como se muestra en la Tabla VIII a continuación, calentándose también dichas resinas a $100-150^{\circ}C$. Las resinas, una vez curadas como se ha indicado arriba, produjeron sólidos tenaces, duros,
30 transparentes, de color amarillo. En el caso del "Nadic
26.9.69 Methyl Anhydride", se encontró que disolviendo 20 partes



de este material y 80 partes del material del Ejemplo C se rebajaba el punto de fusión del endurecedor combinado de tal manera que el mismo podía mezclarse con resinas epoxídicas a 75-100°C. En la Tabla VIII a continuación se muestra el factor de degradación correspondiente a diversas combinaciones de los materiales anteriores.

TABLA VIII

| | Partes en Peso | Partes en Peso | Partes en Peso | Partes en Peso |
|----|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 10 | ERLA 4221 | 25 | | 30 |
| | Epon 828 | | 30 | |
| | DEN 438 | | | 30 |
| | Bu ₂ SnO-ácido p-hidroxi- benzoico (Ejemplo C) | 25 | 20 | |
| 15 | Bu ₂ SnO-ácido p-hidroxi- benzoico (Ejemplo C) NMA (20%) | | 20 | 20 |
| | Contenido de Sn | 11,4-11,8% | 9,2-9,4% | 7,3-7,6% 7,3-7,6% |
| 20 | Temperatura °C | Factor de Degradación Tan δ (60 ciclos, 10 vpm) | | |
| | 25 | 0,0032 | 0,0029 | 0,0039 0,0030 |
| | 75 | 0,0070 | 0,0032 | 0,0037 0,0036 |
| | 100 | 0,018 | 0,0045 | 0,0053 0,0041 |
| 25 | 125 | 0,083 | 0,056 | 0,0094 0,0099 |
| | 155 | 0,12 | 0,15 | 0,045 0,048 |
| | 175 | | 0,45 | 0,082 0,060 |

Ejemplo 8

30
26,9.69

En la Tabla IX siguiente se muestran los facto-



res de degradación de combinaciones del producto de reacción de óxido de dibutylestano y "Nadic Methyl Anhydride" del Ejemplo D con diversas resinas epoxídicas que se indican. DB8 es un acelerador y es un producto de la Argus Chemical Company.

5

26.9.69

- 19 -

371133



TABLA IX
Factor de Degradación en función de la Temperatura

| | 40 | 50 | 60 | 30 | 40 | 40 | 50 | 60 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ERLA 4221 | | | | | | | | |
| CY-175 | | | | | | | | |
| DEN 438 | | | | | | | | |
| NMA-Bu ₂ SnO (Ej.D) | 60 | 50 | 40 | 70 | 60 | 60 | 50 | 40 |
| DB8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Contenido de Sn, % | 5,5-5,7 | 4,6-4,8 | 3,7-3,8 | 6,4-6,7 | 5,5-5,7 | 5,5-5,7 | 4,6-4,8 | 3,7-3,8 |

Factor de Degradación

| Temperatura °C | Tan δ (60 ciclos, 10 vpm) | | | | | | | |
|----------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 25 | 0,0015 | 0,0018 | 0,0020 | 0,0064 | 0,0029 | 0,0019 | 0,0018 |
| 100 | 0,0040 | 0,0025 | 0,0039 | 0,010 | 0,0064 | 0,0060 | 0,0029 | 0,0032 |
| 130 | 0,0052 | 0,0036 | 0,0060 | 0,0085 | 0,0076 | 0,018 | 0,0060 | 0,0080 |
| 155 | 0,0078 | 0,0070 | 0,013 | 0,013 | 0,0075 | 0,045 | 0,031 | 0,050 |

371133



Ejemplo 9

5 Se prepararon también resinas epoxídicas curadas útiles, tenaces, transparentes, de color ámbar, por reticulación del material epoxídico con el producto de reacción de óxido de dibutilestano-"Nadic Methyl Anhydride" del Ejemplo E. El factor de degradación correspondiente a diversas combinaciones de estos materiales se muestra en la Tabla X siguiente.

10

TABLA X

Factor de Degradación en Función de la Temperatura

| | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|---------|
| Epon 828 | 50 | 60 |
| NMA-Bu ₂ SnO (Ejemplo E) | 50 | 40 |
| 2-Etil-4-metilimidazol | 1,5 | 1,5 |
| 15 Contenido de Sn, % | 9,2-9,5 | 7,3-7,6 |
| <u>Temperatura, °C</u> | <u>Factor de Decradación (60 ciclos, 10 vpm)</u> | |
| 25 | 0,0033 | 0,0032 |
| 75 | 0,0030 | 0,0029 |
| 20 100 | 0,0033 | 0,0033 |

20

En la Tabla XI siguiente se muestran las características de termodistorsión de diversas combinaciones de resina epoxídicas y el material de óxido de dibutilestano-"Nadic Methyl Anhydride" del Ejemplo D.

25

371133

TABLA XI

| | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ERLA 4221 | 40 | 50 | 60 | | | | | | |
| CY-175 | | | 30 | 30 | 60 | | | | |
| DEN 438 | | | | | 40 | 50 | 60 | | |
| NMA-Bu ₂ SnO (Ej. D) | 60 | 50 | 70 | 60 | 40 | 50 | 40 | | |
| DB8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Contenido de Sn | 5,5-5,7 | 4,6-4,8 | 3,7-3,8 | 6,4-6,7 | 5,5-5,7 | 3,7-3,8 | 5,5-5,7 | 4,6-4,8 | 3,7-3,8 |

| <u>Desviación en Micras</u> | <u>Temperatura, °C</u> | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 25,4 | 121 | 149 | 116 | 75 | 115 | 157 | 91 | 115 | 100 |
| 127 | 142 | 157 | 135 | 92 | 142 | 164 | 108 | 131 | 112 |
| (HDT) 254 | 149 | 161 | 143 | 103 | 150 | 168 | 114 | 137 | 119 |



371 133



Se producen, así, pues, por la presente invención endurecedores de resinas epoxídicas y resinas epoxídicas curadas con los mismos, las últimas de las cuales son materiales tenaces, duros, transparentes, homogéneos, que no se degradan por la acción de las temperaturas altas y que son resistentes a los daños del efecto corona. Se preparan fácilmente piezas coladas de gran tamaño y exentas de espacios vacíos a partir de dichos materiales, debido a que no se forman materias volátiles en absoluto durante la reacción de curado. Los materiales, debido a la presencia de compuestos de organoestaño, tienen propiedades fungicidas. Las composiciones de resina epoxídica descritas aquí pueden utilizarse como adhesivos, recubrimientos, compuestos para encapsulado e imbibición en resina, como aisladores en aplicaciones de alto voltaje, como aglutinantes para cintas micáceas y de otros tipos, como aglomerantes y productos preimpregnados y otras estructuras laminadas, y en aplicaciones de enrollado de filamentos. Los materiales pueden cargarse fácilmente con cargas bien conocidas en caso deseado, y pueden formularse para formar polvos de moldeo y polvos de lecho fluidizado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 3 de Septiembre de 1.968, bajo el n° 757.168, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva, que

30
26.9.69

- 23 -

371133

1 SEP 19



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de

-Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.-Un procedimiento para preparar agentes de curado para resinas epoxídicas, que comprende mezclar un material de órgano-estaño, siendo dicho material de órgano-estaño un óxido de órgano-estaño, un éster de órgano-estaño o un haluro de órgano-estaño o un material acídico orgánico, siendo dicho material acídico orgánico
10 co un ácido dicarboxílico y un ácido carboxílico con función amina, un anhídrido de ácido carboxílico de los mismos o sus mezclas, y calentar la mezcla del material de órgano-estaño y el material acídico orgánico hasta una temperatura de al menos 70°C, aproximadamente.

15 2.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material de órgano-estaño es óxido de dibutilestaño, acetato de dibutilestaño o dicloruro de dibutilestaño.

20 3.-Un procedimiento de curar una resina epoxídica, que comprende mezclar de 10 a 120 partes en peso, aproximadamente, del producto de reacción de las reivindicaciones 1 ó 2 con aproximadamente 100 partes en peso de una resina epoxídica.

25 4.-Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual están presentes 80 partes en peso del producto de reacción de las reivindicaciones 1 ó 2.

5.-Un procedimiento para preparar agentes de curado para resinas epoxídicas.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

371133

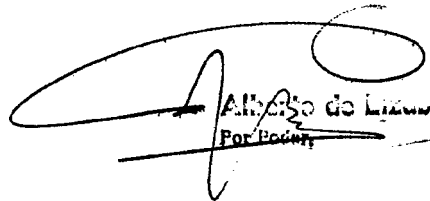


Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 SEP. 1971

P.A.


Alvaro de Linde
For Poder

MJ/:

371133

31.8.71

-25-