

407330



P.- 52.041

17-MY-2009  
Markovitz

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C 08 G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA *F.C. 27-5-75*

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad norteamericana,

establecida en 1 River Road, Schenectady, N.Y. Estados  
Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
RESINA EPOXIDICA CURADA".  
(Clase Internacional C08g)

**POOR  
QUALITY**

407330



Esta invención se refiere a resinas epoxi-  
dicas, y más específicamente a resinas epoxídicas cuya ve-  
locidad de curado o endurecimiento se puede controlar den-  
tro de un extenso margen de tiempos mediante el uso de cier-  
5 tos endurecedores catalíticos, o endurecedores catalíticos  
en combinación con un acelerador.

Son muchos los endurecedores de resinas epo-  
xídicas que se utilizan en la actualidad. Entre los más co-  
munes se encuentran las poliaminas aromáticas, poliaminas  
10 alifáticas y sus aductos, anhídridos de ácidos carboxílicos,  
poliamidas y agentes de curado catalítico, como por ejemplo  
aminas terciarias, imidazoles,  $\text{BF}_3$ -monoetilamina, y dician-  
diamida. Estos endurecedores poseen muchas propiedades úti-  
les, pero cada uno de ellos tiene ciertas limitaciones. Por  
15 ejemplo, las resinas epoxídicas curadas con poliaminas y po-  
liamidas son muy reactivas frente a ciertos tipos de resinas  
epoxídicas y se curan con gran rapidez, pero el producto curado  
posee normalmente propiedades deficientes de aislamiento eléc-  
trico. La vida útil en el envase de las resinas de epoxi-anhi-  
20 drido es por lo general relativamente corta a la temperatura  
ambiente. Los agentes de curado catalíticos están limitados  
normalmente por su reactividad muy alta a la temperatura de  
curado y por las deficientes propiedades eléctricas a alta  
temperatura de las resinas curadas. Una característica de prác-  
25 ticamente la totalidad de los endurecedores para resinas epoxi-



dicas es que su reactividad se puede controlar solamente dentro de un intervalo muy estrecho.

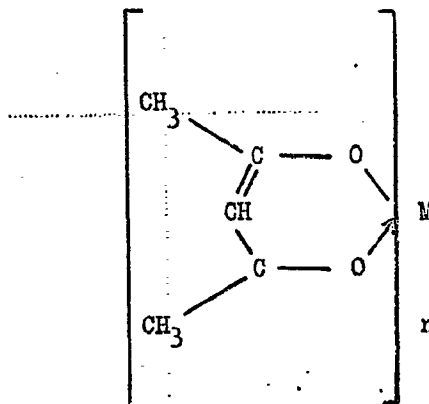
Las ventajas de la invención se consiguen mediante la utilización como agente de endurecimiento catalítico para la resina epoxídica de un acetilacetato metálico en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,025 y 5,0% en peso referidas a la resina epoxídica. Alternativamente, se pueden utilizar al mismo tiempo un acetilacetato metálico y hasta 15,0% en peso de un acelerador fenólico. Las composiciones de resinas epoxídicas que contienen los endurecedores de la presente invención poseen una reactividad que se puede controlar dentro de un margen extremadamente amplio, desde la gelificación instantánea hasta más de un año de estabilidad —ambas a la temperatura ambiente. El control de la reactividad puede efectuarse por la elección del acetilacetato metálico específico, por el empleo de y la elección del acelerador fenólico específico en combinación con el acetilacetato metálico, y por la cantidad del acetilacetato o del acelerador fenólico que se utilice.

Además de una reactividad controlada, los endurecedores catalíticos de la presente invención poseen cierto número de características deseables adicionales. No se descomponen ni se hidrolizan por la humedad, como sucede con los anhídridos de ácidos conocidos y con los agentes de curado de



trifluoruro de boro-amina. Los agentes endurecedores son útiles con una clase extremadamente amplia de resinas epoxídicas; su utilidad no se limita a un tipo específico de resina epoxídica como en el caso de las aminas, los anhídridos de ácido carboxílico y los agentes de curado catalíticos convencionales. Exhiben un bajo grado de riesgo de toxicidad, un bajo potencial de dermatitis y una presión de vapor muy baja. Las resinas epoxídicas curadas tienen una estructura de poliéster, lo que las hace resistentes a la hidrólisis y al ataque químico. Además de ello, las resinas curadas son tenaces, poseen propiedades eléctricas satisfactorias hasta al menos 170°C, y exhiben propiedades asimismo satisfactorias de envejecimiento por el calor.

Los acetilacetonatos metálicos de la presente invención se pueden caracterizar por la fórmula estructural siguiente:



20

29.X.72  
FC

407330 -3



en la que M es un ion metálico y n está comprendido entre  
1 y 4, correspondiendo al número de valencia del ion metá-  
lico. Incluidos dentro del alcance de la invención se en-  
cuentran acetilacetatos metálicos en los que uno o más  
5 átomos de hidrógeno de los grupos metilo o metileno están  
sustituídos por un átomo de halógeno o por un sustituyen-  
te alcohilo, arilo, o alcarilo. Un ejemplo de un acetil-  
acetato metálico sustituido con halógeno es un hexafluoroace-  
tilacetato metálico o un trifluoroacetilacetato metálico.  
10 Un ejemplo de un acetilacetato sustituido con alcohilo es  
el dipivaloiletano, en el que los 3 átomos de hidrógeno de  
cada uno de los grupos metilo están sustituidos con un gru-  
po metilo. Los endurecedores catalíticos de la presente in-  
vención no deben confundirse con composiciones similares que  
15 contengan un átomo de halógeno lábil. En las presentes com-  
posiciones, los halógenos, si existen, están unidos directa-  
mente a un átomo de carbono de los grupos metileno o metilo,  
y son por consiguiente muy estables. Los átomos de halógeno  
lábil en los agentes de curado de resinas epoxídicas for-  
20 man normalmente ácidos halogenados, y la presencia de un tal  
constituyente iónico en la resina curada podría dar lugar a  
un gran número de problemas, con la inclusión de propiedades  
eléctricas deficientes.

Los acetilacetatos metálicos en los que  
25 el metal es aluminio, titanio, zinc o zirconio son una clase



particularmente preferida de acetilacetatos metálicos, 13  
comprendida dentro del alcance de la invención. No obstante, se puede utilizar en esencia cualquier acetilacetato metálico, con inclusión de los de aluminio, bario, berilio, 5  
cadmio, calcio, cesoso, crómico, cobáltico, cobaltoso, cúprico, férrico, ferroso, de galio, hafnio, indio, plomo, litio, magnesio, mangánico, manganeso, de molibdeno, molibdenilo, níquel, 10  
paladio, platino, potasio, rodio, rubidio, rutenio, sodio, estroncio, talio, torio, titanio, wolframilo, uranilo, vanadio, vanadilo, zinc, y zirconio. Se conocen los acetilacetatos de los elementos de las tierras raras escandio, cerio, itrio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y lutecio, y puede esperarse razonablemente que sean útiles en 15  
la práctica de la presente invención.

Los acetilacetatos metálicos se utilizan en pequeñas cantidades catalíticas que van desde 0,025 a 5,0%, basado en el peso de la resina epoxídica. Se han conseguido resultados óptimos con proporciones comprendidas entre 20  
0,05 y 3,0%. Es importante observar que los acetilacetatos de la invención son endurecedores catalíticos, los cuales no pasan a formar parte de modo apreciable de la molécula epoxídica endurecida como lo hacen los agentes de curado añadidos en cantidades mucho mayores o próximas a las cantidades este- 25  
quiométricas.

407330<sup>-3</sup>



Entre los aceleradores fenólicos que se pueden utilizar eficazmente en esta invención se encuentran bisfenol A (es decir, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano), pirogalol, y dihidroxidifenilos, así como orto-, meta-, y para-hidroxibenzaldehidos (tales como el aldehido salicílico), catequina, resorcina, hidroquinona, y condensados de fenol-formaldehido y resorcina-formaldehido. Ejemplos de otros aceleradores fenólicos empleados adecuadamente en esta invención incluyen también fenoles halogenados tales como orto-, meta-, y para-clorofenoles o bromofenoles, y orto-, meta-, y para-nitrofenoles. El acelerador fenólico puede estar presente en concentraciones comprendidas desde cero a 15% en peso referidas a la resina epoxídica. La cantidad estará comprendida normalmente entre 0,1 y 15%, consiguiéndose las velocidades de curado óptimas con concentraciones del acelerador fenólico comprendidas entre 0,5 y 10% en peso referidas a la resina epoxídica. Como en el caso del acetylacetonato, los compuestos fenólicos se añaden en cantidades relativamente pequeñas porque son aceleradores o catalizadores más bien que agentes de curado del tipo estequiométrico que den lugar a una reacción apreciable con la resina epoxídica y se conviertan en una parte importante de la molécula epoxídica.

La resina epoxídica empleada en esta invención puede ser cualquier resina 1,2-epoxídica que tenga más de

407330

-3



1 grupo epoxídico por molécula e incluye resinas epoxídicas cicloalifáticas, tales como 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-(3,4-epoxi)-ciclohexano-carboxilato (vendido con las marcas comerciales ERL 4221 por Union Carbide Plastics Company, ó

5 Araldite CY 179 por la Ciba Products Company), adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo) (vendido con las marcas comerciales ERL 4289 por Union Carbide Plastics Company, ó Araldite CY 178 por la Ciba Products Company), dióxido de vinilciclohexeno (ERL 4206, fabricado por Union Carbide Plas-

10 tics Company), resinas de éter bis(2,3-epoxi-ciclopentílico) (vendidas con la marca comercial ERL 4205 por Union Carbide Plastics Company), 2-(3,4-epoxi)-ciclohexil-5,5-espiro-(3,4-epoxi)-ciclohexano-m-dioxano (vendido con la marca comercial Araldite CY 175 por la Ciba Products Company); éteres glicídicos de resinas epoxídicas de polifenol, tales como resinas epoxídicas de éter diglicídico de bisfenol A líquidas o sólidas (tales como las vendidas con las marcas comerciales Epon 826, Epon 828, Epon 830, Epon 1001, Epon 1002, Epon 1004, etc., por la Shell Chemical Company), resinas epoxídicas de

20 éter poliglicídico de tipo novolaca de fenol-formaldehído (tales como las vendidas con las marcas comerciales DEN 431, DEN 438, y DEN 439 por la Dow Chemical Company), novolacas de cresol epoxídicas (tales como las vendidas con las marcas comerciales ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280 y ECN 1299 por la Ciba

25 Products Company), éter glicídico de resorcina (tal como ERE

407330

-3



1359, fabricado por la Ciba Products Company), tetraglicidoxi-tetrafeniletano (Epon 1031, fabricado por Shell Chemical Company); resinas epoxídicas de ésteres glicídlicos, tales como ftalato de diglicídilo (ED-5661, fabricado por  
5 Celanese Resina Company), tetrahidroftalato de diglicídilo (Araldite CY 182, fabricado por la Ciba Products Company) y hexahidroftalato de diglicídilo (Araldite CY 183, fabricado por la Ciba Products Company, 6 ED-5662, fabricado por Celanese Resins Company); y resinas epoxídicas retardadoras  
10 de la llama tales como resinas epoxídicas de éter diglicídlico de bisfenol A que contienen halógenos (p.ej., DER 542 y DER 511, las cuales tienen contenidos de bromo de 44-48 y 18-20%, respectivamente, y son fabricadas por Dow Chemical Company).

15 Las resinas epoxídicas anteriormente indicadas son bien conocidas en la técnica y se citan, por ejemplo, en un gran número de patentes con inclusión de las patentes de los EE.UU. 2.324.483, 2.444.333, 2.494.295, 2.500.600 y 2.511.913. Además, en muchos casos es ventajoso emplear mez-  
20 clas de estas resinas epoxídicas, p.ej., una resina epoxídica de éter glicídlico tal como Epon 828 con una resina epoxídica cicloalifática tal como ERL 4221, para controlar la velocidad de curado de la resina termoendurecible. Los endurecedores de esta invención no solamente son efectivos con  
25 diversas resinas epoxídicas y mezclas de resinas epoxídicas,

407330

-3



sino que son efectivos también en mezclas que contienen di-  
luyentes (o extendedores) para resinas epoxídicas reactivos  
y no reactivos, flexibilizadores para resinas epoxídicas y  
cargas para resinas epoxídicas. Así, mientras que los endure-  
5 cedores de resinas epoxídicas de la técnica anterior son so-  
lamente efectivos con un grupo seleccionado de resinas epo-  
xídicas, los endurecedores de resinas epoxídicas de esta in-  
vención (los cuales se explicarán con mayor detalle más ade-  
lante en esta memoria) son efectivos para la reticulación  
10 de todos los grupos de resinas epoxídicas.

La resina se puede mezclar con el endu-  
recedor catalítico de acetilacetato de cualquier manera con-  
vencional —bien sea a la temperatura ambiente o a tempera-  
turas elevadas. En aquellos casos en los que se utiliza un  
15 acelerador fenólico, éste puede añadirse bien sea antes o  
después del mezclado de la resina epoxídica con el endurece-  
dor catalítico. Alternativamente, el agente endurecedor de  
acetilacetato puede mezclarse en primer lugar con el ace-  
lerador fenólico o con más de un acelerador fenólico en di-  
20 versas proporciones para producir un agente endurecedor com-  
binado que tenga el grado de reactividad deseado.

Los ejemplos que siguen, en los cuales  
todas las partes y porcentajes están expresados en peso, se  
dividen en varios grupos. Los del primer grupo, Ejemplos 1 a  
25 21, ilustran los tiempos relativos para la gelificación de

407330



las resinas epoxídicas de la invención endurecidas a la temperatura ambiente, con el fin de demostrar la estabilidad de la vida útil de los agentes de curado, y a temperaturas elevadas para demostrar su reactividad.

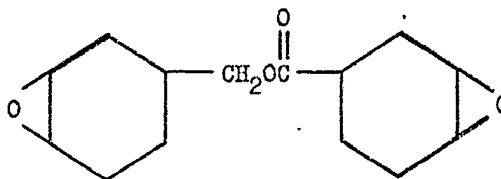
5 En el primer grupo de ejemplos, se determinó la reactividad a temperaturas elevadas poniendo 15 gramos de la resina en una cápsula de pesada de aluminio de 5 cm de diámetro que se introdujo en una estufa con circulación de aire a 160°C, y examinando en lo referente a gelificación cada 5, 10 ó 15 minutos. La estabilidad de la vida útil se determinó almacenando las soluciones de resina a la temperatura ambiente y examinándolas en lo referente a aumentos de viscosidad o gelificación cada 7 ó 14 días.

10

Ejemplo 1

15 Se calentaron 100 partes de una resina epoxídica ERL 4221 a 100-160°C, y se añadieron después sucesivamente 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 2,0 y 3,0 partes de acetilacetato de aluminio a la resina epoxídica. ERL 4221 es una resina epoxídica de la fórmula estructural

20



29.X.72  
FC



que tiene un peso equivalente de epóxido de 126 a 140. El acetilacetato de aluminio se disolvió inmediatamente en todos los casos, y se produjeron soluciones claras. En general, estas resinas epoxidicas se gelificaron lentamente por la acción del endurecedor de acetilacetato de aluminio, produciéndose la gelificación más rápida con el contenido mínimo de acetilacetato. Por el contrario, se obtuvo una mayor reactividad con contenidos decrecientes de acetilacetato. Específicamente, los tiempos de gelificación a 160°C fueron 200 minutos con 0,25, 0,50 y 0,75 partes del acetilacetato, y 240 minutos con 1 parte del acetilacetato, no produciéndose gelificación alguna en absoluto después de 240 minutos con 2 partes o más del endurecedor.

#### Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con resina epoxidica ERL 4221 y acetilacetato de aluminio como endurecedor, excepto que se añadió bisfenol A. En todos los casos, la reactividad de las resinas ERL 4221-acetilacetato de aluminio resultó aumentada por la adición de bisfenol A. Se obtuvieron tiempos de gelificación más cortos aumentando el contenido de bisfenol A, o reduciendo el contenido de acetilacetato. Aunque estas resinas gelificaron con tanta rapidez como en 10 minutos a 160°C, las soluciones de resina eran todavía líquidas de baja viscosidad sin aumento importante alguno en la viscosidad incluso después de 11 meses a la tem-

407330

-3 M



peratura ambiente. Los tiempos de gelificación a 160°C es-  
taban comprendidos entre 30 minutos con 0,25 partes de  
acetilacetato de aluminio y 1 parte de bisfenol A, y 55  
minutos con 3 partes de acetilacetato de aluminio y 1  
5 parte de bisfenol A. Cuando se aumentó la cantidad de bis-  
fenol A a 2 partes con una cantidad de acetilacetato de  
aluminio de 0,25 a 3 partes, los tiempos de gelificación  
fueron tan bajos como 10 minutos o tan altos como 30 minu-  
tos. En todos los casos, no se produjo gelificación algu-  
na a la temperatura ambiente con ninguna de las combinacio-  
10 nes precedentes de acetilacetato de aluminio y bisfenol  
A. Todas las mezclas seguían siendo líquidos de baja vis-  
cosidad después de un mínimo de 11 meses a la temperatura  
ambiente.

15 Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, excepto que se  
utilizó aldehído salicílico en sustitución del bisfenol A  
como acelerador. Se añadió el acetilacetato de aluminio  
en cantidades de 0,25, 0,50, 0,75 y 1,0 partes, respecti-  
20 vamente. A cada una de estas composiciones se añadieron,  
en primer lugar, 1 parte de aldehído salicílico y, después,  
2 partes de aldehído salicílico. Los tiempos de gelifica-  
ción con 1 parte de aldehído salicílico a 160°C estuvieron  
comprendidos entre 90 y 95 minutos. Con 2 partes de aldehído  
25 salicílico, los tiempos de gelificación fueron de 100 a 115

407330



minutos. A la temperatura ambiente, no se produjo gelificación alguna. Los líquidos seguían teniendo viscosidad baja al cabo de al menos 10 meses a la temperatura ambiente.

5 Ejemplo 4

Se prepararon soluciones que contenían 97% de resina epoxídica ERL 4221 y 3% de una novolaca sólida de fenol-formaldehído. Se calentaron estas soluciones a 100°C para disolver de 0,25 a 3,0 partes de acetilacetato de aluminio por cada 100 partes de la solución. A 160°C, se produjo una exotermia violenta al cabo de 7 minutos. A 120°C, resultaron sólidos duros transparentes con tiempos de gelificación comprendidos entre 10 y 15 minutos. A pesar de su reactividad muy grande a temperaturas elevadas, cuatro de las seis soluciones de resina almacenadas a la temperatura ambiente seguían siendo líquidos de viscosidad baja al cabo de 328 días a la temperatura ambiente. La única gelificación que se produjo en el transcurso de los 328 días a la temperatura ambiente fue la de aquellas soluciones que contenían más de 1 parte de acetilacetato de aluminio.

Ejemplo 5

A 100 partes de resina epoxídica ERL 3 4221 y de 1 a 2 partes de acetilacetato de aluminio, se añadieron de 0,5 a 2 partes de catequina. Estas resinas ge-

407330



lificaron en el transcurso de 5 minutos a 160°C y de 15 a 29 días a la temperatura ambiente.

Ejemplo 6

5 Se obtuvo una solución transparente preparando 100°C una mezcla de aldehído salicílico, acetilacetato de aluminio, y una novolaca de fenol-formaldehído en proporciones de 60:20:20. Esta solución transparente de endurecedor líquido se añadió en proporciones de 0,5, 1,0, 2,0 y 3,0 partes a 100 partes de resina epoxídica ERL 4221.

10 En todos los casos se alcanzó el tiempo de gelificación en un período comprendido entre 25 y 30 minutos a 160°C. Las soluciones de resina almacenadas a la temperatura ambiente seguían siendo líquidos de baja viscosidad en todos los casos al cabo de 10 meses como mínimo.

15 Ejemplo 7

Se obtuvo una solución de endurecedor líquido calentando a 100°C una mezcla en proporciones 1:1:1 de aldehído salicílico, acetilacetato de aluminio, y catequina hasta que se resultó una solución transparente. Se añadieron 1,0, 2,5 y 5,0 partes de esta solución de endurecedor, respectivamente, a 100 partes de resina epoxídica ERL 4221. En todos los casos, el tiempo de gelificación a 160°C estuvo comprendido entre 5 y 10 minutos. La estabilidad de estas soluciones de resina variaba desde al menos 10

25 meses para las soluciones con 1 y 2,5 partes de solución en-

407330

-3

-3



durecedora hasta 5 meses para las soluciones con 5 partes de solución endurecedora.

Ejemplo 8

Se mezclaron 100 partes de resina epoxídica Epon 828 con 1 y 2 partes de acetilacetato de aluminio, y luego con 1 y 2 partes de acetilacetato de aluminio y 2,5 y 5,0 partes de catequina. Epon 828 es una resina epoxídica de éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido comprendido entre 185 y 192. No se produjo gelificación alguna a 160°C en los casos en que se empleó exclusivamente el acetilacetato. Cuando se añadió el acelerador de catequina, se produjo la gelificación en un periodo de tiempo comprendido entre 10 y 15 minutos. No se produjo gelificación en ninguna de las muestras al cabo de 13,5 meses, como mínimo, a la temperatura ambiente.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra los resultados con 100 partes de una resina de novolaca epoxídica DEN 438, de 1,0 a 2,0 partes de acetilacetato de aluminio, y de 2,5 a 4,0 partes de catequina. La resina de novolaca epoxídica DEN 438 tiene una funcionalidad de epóxido de 3,6 y un peso equivalente de epóxido de 175 a 182. Las soluciones de resina almacenadas a la temperatura ambiente, no se habían gelificado al cabo de 7 meses, y tenían aproximadamente la misma consis-

407330



tencia semisólida de la resina recientemente preparada al final de dicho periodo de tiempo. Las soluciones de DEN 438-acetilacetato de aluminio-catequina gelificaron al cabo de 13 minutos a 160°C. Las soluciones de DEN 438-acetilacetato de aluminio que no contenían cantidad alguna de catequina u otros compuestos fenólicos, no se gelificaron a 160°C.

Ejemplo 10

A 100 partes en peso de la resina epoxídica de tipo perácido ERL 4221, se añadieron 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 y 2,5 partes, respectivamente, de acetilacetato de titanio. En todos los casos, las soluciones de resina gelificaron a 160°C en periodos de tiempo comprendidos entre 15 y 25 minutos. La estabilidad a la temperatura ambiente estaba comprendida entre 40 días con la cantidad mínima del endurecedor catalítico y 61 días con las cantidades máximas del endurecedor catalítico.

Ejemplo 11

Se preparó una serie de soluciones, cada una de las cuales contenía dos resinas epoxídicas, mezclando de 75 a 60 partes de resina epoxídica ERL 4221 con de 25 a 40 partes de resina epoxídica Epon 828. A 100 partes de cada una estas soluciones de resinas epoxídicas mezcladas, se añadieron 2 partes de acetilacetato de titanio. El tiempo de gelificación a 160°C estuvo comprendido, en todos los

407330

-3



casos, entre 30 y 45 minutos. A la temperatura ambiente, dicho tiempo de gelificación estaba comprendido entre 97 días y 174 días. La reactividad a 160°C disminuía, y la estabilidad de la vida útil aumentaba a medida que era mayor el contenido relativo de Epon 828.

Ejemplo 12

100 partes de resina epoxídica Epon 828, mezcladas con 2 partes de acetilacetato de titanio, no se gelificaron a 160°C al cabo de 2 horas. Cuando se añadieron 1 parte, y después 2 partes de catequina, se produjo la gelificación al cabo de 7 minutos a 160°C, y al cabo de 1 día a la temperatura ambiente.

Ejemplo 13

Resina epoxídica ERL 4221 que contenía de 0,5 a 3,0 partes de acetilacetato de zinc por cada 100 partes de la resina epoxídica, no se gelificó al cabo de 3 horas a 160°C. Las mismas soluciones, a las que se añadieron de 1,0 a 4,0 partes de catequina, gelificaron en periodos de tiempo comprendidos entre 30 y 75 minutos a 160°C. A la temperatura ambiente, se produjo la gelificación en periodos comprendidos entre 63 y 159 días, si bien varias de las soluciones permanecían todavía líquidas al cabo de 159 días.

Ejemplo 14

El acetilacetato de zirconio se comportó como un endurecedor eficaz para las resinas epoxídicas ERL

407330<sup>F3</sup> NOV



4221 en ausencia de un acelerador fenólico. Se añadió a 100 partes de la resina epoxídica en cantidades de 0,01, 0,025, 0,050, 0,075 y 0,10 partes. El tiempo de gelificación a 160°C estuvo comprendido entre 35—60 minutos con 0,025 partes del  
5 acetilacetato de zirconio, y 27 minutos con una cantidad comprendida entre 0,075 y 0,10 partes de acetilacetato. No se produjo gelificación alguna a 160°C al cabo de 70 minutos cuando se empleó 0,01 parte en peso del acetilacetato. Así pues, una cantidad tan pequeña como 0,025 partes en  
10 peso de acetilacetato de zirconio es efectiva como endurecedor para la resina epoxídica. A la temperatura ambiente, la mezcla exhibía una estabilidad excelente; no se produjo gelificación alguna al cabo de 13 meses como mínimo a la temperatura ambiente.

15 Ejemplo 15

Se calentaron 100 partes de resina epoxídica ERL 4221 a 120°C, y se añadieron después cantidades comprendidas entre 0,1 y 3,0 partes de acetilacetato de zirconio en polvo. Las mezclas gelificaron al cabo de 25 a 30  
20 minutos a 160°C. A la temperatura ambiente, la gelificación se produjo al cabo de 376 días con 0,10 partes en peso de acetilacetato. Con cantidades de acetilacetato mayores de 0,25, no se produjo gelificación alguna después de haber transcurrido al menos 13 meses. La estabilidad a la temperatura  
25 ambiente era apreciablemente mayor para las soluciones que con-

407330



tenían de 1,0 a 3,0 partes del acetilacetato de zirconio. Con estas mayores proporciones, las soluciones a la temperatura ambiente eran líquidos de viscosidad baja al cabo de 13 meses. Las soluciones que contenían menores proporciones, aun cuando no se habían gelificado al cabo de 13 meses, eran líquidos viscosos una vez transcurrido dicho período de tiempo. Se encontró además, que no era necesario calentar la resina epoxídica ERL 4221 con objeto de disolver el acetilacetato de zirconio. El acetilacetato de zirconio finamente pulverizado se disolvía en ERL 4221 a la temperatura ambiente por agitación de la mezcla mediante rodillos para pinturas. El tiempo de gelificación de estas soluciones era más largo que el de las soluciones que se calentaron para disolver el acetilacetato de zirconio.

15 Ejemplo 16

El método más cómodo para la preparación de soluciones de ERL 4221-acetilacetato de zirconio consistió en preparar un concentrado líquido del acetilacetato de zirconio en resina epoxídica Epon 828. La resina epoxídica Epon 828 no se gelificó por adición de acetilacetato de zirconio en ausencia de aceleradores fenólicos. Se prepararon por calentamiento concentrados líquidos que contenían 10% y 20% de acetilacetato de zirconio en Epon 828, con agitación intermitente durante 30 a 240 minutos en estufas que se mantenían a 100-160°C. Los concentrados líquidos resultan-

407330

-3



tes eran estables durante varios días a la temperatura ambiente antes que comenzase la precipitación del acetilacetato de zirconio. El concentrado líquido se disolvía instantáneamente a la temperatura ambiente en ERL 4221 para dar 5 soluciones transparentes. Se añadieron de 5,0 a 15 partes de este concentrado a 100 partes de resina ERL 4221, estando comprendida la cantidad de acetilacetato de zirconio entre 0,48 y 1,3 partes por cada 100 partes de resina epoxídica. Las soluciones gelificaron en el transcurso de 35 10 minutos a 160°C, pero las soluciones de resina eran todavía líquidas después de haber transcurrido 341 días a la temperatura ambiente.

Ejemplo 17

Las resinas epoxídicas de éter glicídico 15 lico no se gelificaban por adición de acetilacetato de zirconio en ausencia de aceleradores fenólicos. No obstante, se obtuvieron sólidos tenaces transparentes utilizando soluciones de resinas epoxídicas de éter glicídico en resinas epoxídicas ERL 4221. La reactividad de las resinas 20 disminuía a medida que aumentaba el contenido de resina epoxídica de éter glicídico. Se obtuvieron tiempos de gelificación a 160°C comprendidos entre 30 y 90 minutos con 1 parte de acetilacetato de zirconio en mezclas de ERL 4221 y Epon 828 comprendidas entre 90:10 y 50:50.

Ejemplo 18

El curado de las resinas epoxídicas ERL 4221 por el acetilacetato de zirconio se aceleraba notablemente por la adición de un compuesto fenólico. Por ejemplo, a 100 partes de ERL 4221 y 1 parte de acetilacetato de zirconio se añadieron, respectivamente, 1 parte y 2 partes de catequina. Estas mezclas exhibieron un efecto exotérmico y se gelificaron en el transcurso de 15 minutos a la temperatura ambiente con 1 parte en peso de catequina, y en el transcurso de 5 minutos a la temperatura ambiente con 2 partes en peso de catequina.

Ejemplo 19

Resina epoxídica Epon 828, que contenía de 1,0 a 3,0 partes de acetilacetato de zirconio, no se gelificaba al cabo de 3,5 horas a 160°C. Estas soluciones se gelificaron en el transcurso de 40 minutos a 160°C cuando se añadió 1 parte de catequina.

Los Ejemplos 20 y 21 siguientes demuestran la retención extremadamente duradera de la viscosidad baja inicial de las mezclas de ERL 4221-acetilacetato de zirconio, aún después de casi un año a la temperatura ambiente.

Ejemplo 20

A 100 partes de ERL 4221 se añadieron, respectivamente, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5 y 2,0 partes de acetila-

407330



-31.10.1972

cetonato de zirconio. La viscosidad inicial de cada una de las mezclas resina-catalizador estaba comprendida entre 3,55 y 4,58 stokes a la temperatura ambiente. La viscosidad a la temperatura ambiente después de haber transcurrido 327 días, estaba comprendida entre 12,9 y 15,25 stokes.

Ejemplo 21

A 100 partes de ERL 4221 se añadió una mezcla 90/10 de Epon 828 y acetilacetato de zirconio. El concentrado de Epon 828-acetilacetato de zirconio se añadió en 5,0, 7,5, 10,0, 12,5 y 15,0 partes, respectivamente. Esto produjo una mezcla de resina-catalizador que contenía 0,48, 0,70, 0,91, 1,11, y 1,30 por ciento, respectivamente, del acetilacetato de zirconio. La viscosidad inicial a la temperatura ambiente estaba comprendida entre 4,85 y 5,89 stokes. Después de haber transcurrido 8 meses a la temperatura ambiente, la viscosidad estaba comprendida entre 7,56 y 9,77 stokes.

La retención excelente de una viscosidad baja por las resinas de ERL 4221-acetilacetato de zirconio, y por las resinas de ERL 4221-Epon 828-acetilacetato de zirconio, junto con la elevada reactividad de estas resinas a temperaturas elevadas, las hacen potencialmente útiles como resinas de impregnación para vacío-presión de Clase F.

Las resinas epoxídicas curadas de acuerdo con la invención tienen factores de disipación excelentes,

29.X.72  
FC



que las hacen adecuadas para uso como aislantes eléctricos. Los Ejemplos 22 a 27 siguientes muestran el factor de disipación a 60 Hz (Hertzios, o ciclos por segundo) y 39,3 voltios por décima de mm, en función de la temperatura para cierto número de resinas epoxídicas reticuladas por acetilacetatos metálicos, o acetilacetatos metálicos más un acelerador fenólico. Los valores de  $\tan \delta$  (factor de disipación) eran consistentemente bajos a una temperatura comprendida entre 25°C y al menos 170°C.

10 Ejemplo 22

A 100 partes de ERL 4221 se añadieron 0,25, 0,50, 0,75 y 1,0 partes, respectivamente, de acetilacetato de aluminio. Se añadió también 1 parte de aldehído salicílico a cada una de las resinas de ERL 4221-acetilacetato de aluminio. Dichas resinas se curaron durante 4 horas a 160°C. Los factores de disipación fueron los siguientes:

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Tan <math>\delta</math></u> (60 Hz, 39,3 volts por décima de mm)
20	25	0,0023 - 0,0030
	100	0,0164 - 0,0175
	130	0,0229 - 0,0306
	160	0,0317 - 0,0342

407330

-3



Ejemplo 23

A 100 partes de ERL 4221, se añadieron 1 parte de acetilacetato de aluminio y 0,5, 1,0 y 2,0 partes, respectivamente, de catequina, y después 2 partes de acetilacetato de aluminio y 0,5, 1,0 y 2,0 partes de catequina, respectivamente. Se curaron las mezclas durante 2 horas a 160°C, obteniéndose los siguientes resultados: para el factor de disipación:

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Tan <math>\delta</math></u> (60 Hz, 39,3 volts. por décima de mm)
10		
	25	0,0050 - 0,0059
	100	0,0131 - 0,0163
	150	0,0256 - 0,0309
15	160	0,0276 - 0,0304

Ejemplo 24

Se obtuvieron los resultados de la tan  $\delta$  en función de la temperatura para la novolaca epoxídica DEN 438 reticulada por acetilacetato de aluminio y acelerador de catequina. Se utilizó el acetilacetato de aluminio en proporción de 1 parte ó de 1,5 partes. La catequina se añadió en cantidades comprendidas entre 2,5 y 4 partes. Se curaron las resinas durante 15 horas a 160°C. Los valores de la tan  $\delta$  eran consistentemente bajos (desde 0,0019 a 0,0151) para temperaturas comprendidas entre 25 y 160°C.

29.X.72  
FC

Ejemplo 25

A 100 partes de ERL 4221 se añadieron de 0,05 a 2,0 partes de acetilacetato de zirconio. Las resinas se curaron durante sólo 3 horas a 160°C. Todas ellas  
5 dieron valores bajos de  $\tan \delta$  a temperaturas comprendidas entre 25°C y 170°C.

Ejemplo 26

Se obtuvieron también valores bajos de  $\tan \delta$  utilizando concentrados líquidos de Epon-828-acetilacetato de zirconio (90/10 y 80/20) como endurecedores para  
10 ERL 4221. Las resinas se curaron en periodos de tiempo comprendidos entre 5 y 6 horas a 160°C. Una vez más, los factores de disipación, evaluados por la  $\tan \delta$ , fueron consistentemente bajos a temperaturas comprendidas entre  
15 25 y 160°C. Los valores de  $\tan \delta$  estaban comprendidos entre un valor mínimo de 0,0019 a 25°C y un valor máximo de 0,0342 a 160°C.

Ejemplo 27

Las resinas epoxídicas de éter glicídico requirieron una resina epoxídica de tipo perácido, p. ej.,  
20 ERL 4221, o un acelerador fenólico con el fin de poder ser curadas por el acetilacetato de zirconio. Se determinó la  $\tan \delta$  en función de la temperatura para una resina de ERL 4221-Epon 828-acetilacetato de zirconio y una resina de Epon 828-acetilacetato de zirconio-catequina. Los  
25

407330

3



valores de la  $\tan \delta$  estaban comprendidos entre 0,0026 y a 25°C y 0,0334 a 170°C.

Se determinaron las temperaturas de termodistorsión a 18,6 kg/cm<sup>2</sup> para cierto número de muestras de resina. Todas las muestras tenían dimensiones de 12,5 cm x 3,75 cm x 12,7 mm. Las muestras ensayadas comprendían ERL 4221 curada con acetilacetato de aluminio o de zinc y catequina; Epon 828 curada con acetilacetato de aluminio y catequina; DEN 438 curada con acetilacetato de aluminio y catequina; y ERL curada con acetilacetato de titanio y luego con acetilacetato de zirconio. Las temperaturas de termodistorsión de muchas de las resinas curadas eran elevadas. Se encontró que las temperaturas de termodistorsión de aquellas muestras que se deformaban a temperaturas relativamente más bajas podían elevarse bien fuera por tiempos de curado más largos o por ajuste de la proporción de acetilacetato o del acelerador fenólico.

De lo que antecede, se deducirá evidentemente que la invención proporciona una composición de resina epoxídica endurecible, cuya reactividad se puede controlar dentro de un campo extenso por la elección de la resina epoxídica, del catalizador específico de acetilacetato, o por la adición de un acelerador fenólico. Las composiciones son particularmente valiosas debido a que se pueden formular

29.X.72  
FC

407330

-3



72

resinas homogéneas en una sola parte, exentas de disolvente,  
las cuales son estables durante períodos de tiempo tan lar-  
gos como un año o incluso mayores a la temperatura ambiente,  
mientras que se curan con rapidez cuando se calientan a apro-  
ximadamente 160°C. Las resinas curadas exhiben propiedades  
5 eléctricas satisfactorias a temperaturas comprendidas entre  
25°C y al menos 170°C. Sus propiedades las hacen útiles en  
resina de impregnación para vacío-presión de Clase F y en  
productos preimpregnados de calidad eléctrica (cintas con-  
10 formadas, fibras y telas que contienen una resina), con in-  
clusión de aglutinantes para cinta de mica.

La presente solicitud, que corresponde  
a la presentada en Estados Unidos de América, el 28 de Octu-  
bre de 1.971, bajo el número 193.551, se acoge a los benefi-  
15 cios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad  
Industrial.

29.X.72  
FC

- 28 -

407330



- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de resina epoxídica curada, que comprende mezclar una resina epoxídica que contiene grupos 1,2-epoxídicos y que tiene más de un grupo epoxídico por molécula, y de aproximadamente 0,025 a 5,0 por ciento en peso de dicha resina epoxídica de un acetilacetato metálico que tiene solamente enlaces de metal a oxígeno, en donde dicho metal es titanio o zirconio, en calidad de endurecedor catalítico para dicha resina epoxídica, y calentar después la composición resultante para efectuar el curado de la misma.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha resina epoxídica es una resina epoxídica cicloalifática o una mezcla que contiene 50 a 90

25

407330 - 1



partes en peso de resinas epoxídicas cicloalifáticas y 50 a 10 partes en peso de éteres glicidílicos de resinas epoxídicas de polifenoles.

5 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que se mezcla además 0,1 a 15,0 por ciento en peso de dicha resina epoxídica de un acelerador fenólico.

102 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el metal de dicho acetilacetato metálico es adicionalmente aluminio o zinc.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el acelerador fenólico es bisfenol A, catequina o resorcina.

15 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3ª y 4ª, en el que la composición de resina epoxídica contiene de aproximadamente 0,5 a 10,0 por ciento en peso de dicho acelerador fenólico.

20 7ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el acetilacetato metálico está presente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,05 y 3,0 por ciento en peso de dicha resina epoxídica.

8ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE RESINA EPOXIDICA CURADA.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

N,

407330



antecede y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, - 1 ABR. 1975

P.A.

Alberto de Elzoburu  
Por Poder.