

407331



P. = 52.095

W.E. Case No 42.575

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Westinghouse Building, Gateway Center,
Pittsburgh, Pensilvania 15222, Estados
Unidos de América.

por: "METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RESINOSA CU
RABLE".

(Clase Internacional C08g)



La presente invención se refiere a composiciones resinosas.

Aunque las primeras y más importantes resinas epoxídicas son del tipo de éter glicidílico, en los años recientes se han puesto comercialmente en el mercado otros epóxidos. Tales materiales son los epóxidos dicloalifáticos y alifáticos acíclicos que no son de éter glicidílico. Estos tipos de epóxidos son menos viscosos y reactivos que las resinas del tipo de éter glicidílico de bisfenol A, y generalmente han sido usados como diluyentes y plastificantes de las resinas del tipo de bisfenol A. Como tales, han sido generalmente un componente secundario de la composición resinosa, constituyendo hasta aproximadamente 40, pero generalmente menos de 10 partes por 100 partes de resina del tipo de bisfenol A.

Debido a su baja viscosidad, los epóxidos cicloalifáticos darían útiles composiciones para moldear por inyección e impregnación, y debido a su bajo coste los epóxidos alifáticos acíclicos darían útiles composiciones para encapsular. El tiempo de gelificación de estos epóxidos con agentes de curado básicos tales como aminas, y aceleradores básicos tales como imidazoles, es relativamente lento. Los agentes de curado básicos pueden presentar también un problema de compatibilidad

-5 OCT 1972

con los epóxidos alifáticos. El tiempo de gelificación de estos epóxidos con anhídridos de ácido y aceleradores básicos tales como bencildimetilanilina e imidazoles es adecuado, pero las propiedades de almacenamiento de tales composiciones han sido generalmente inadecuadas para aplicaciones comerciales.

Existe la necesidad de disponer de una composición de epóxido que primordialmente no sea del tipo de éter glicídilico, que tenga unos tiempos de gelificación y una vida en almacenamiento comercialmente aceptables, para uso como compuestos baratos para encapsular, para transformadores, etc, y para uso como barnices de impregnación para aislamiento de aparatos rotatorios grandes.

Tal composición requeriría la formulación apropiada de epóxido, un endurecedor o extensor resinoso barato, agente de curado, y catalizador latente. El catalizador latente se requiere para dar un curado rápido a de 135 a 180°C, y una vida en almacenamiento de al menos varios meses a temperatura ambiente, sin afectar adversamente a las propiedades eléctricas y mecánicas del sistema de resina curada.

En los años recientes han aparecido en la escena comercial varios catalizadores latentes. Se incluyen en ellos haluros de amonio cuaternario tales como



mo cloruro de benciltrimetil-amonio, octoato estannoso, sales de silicona "extra-coordinadas", borato de trietanolamina, titanato de trietanolamina y otros diversos quelatos metálicos. Sin embargo, todos estos materiales han sido rechazados por una u otra razón.

Según la presente invención, un método para preparar una composición resinosa comprende mezclar, en pero, (A) de 90 a 120 partes de un epóxido que no es de éter glicídico, consistente en epóxido cicloalifático o alifático acíclico; (B) de 5 a 120 partes de una resina epoxídica de éter glicídico; (C) de 50 a 220 partes de un anhídrido de ácido; y (D) de 0,08 a 0,9 partes de una sal de fosfonio orgánico cuaternario, que actúa como catalizador latente.

Se han hallado muy buenas propiedades de almacenamiento a temperaturas ambiente, particularmente con los epóxidos de tipo alifático. Las medidas eléctricas en el sistema curado usando estos catalizadores, con epóxidos alifáticos, muestran unas constantes dieléctricas y unos valores del factor de potencia adecuadamente bajos, en particular para aislamiento de baja tensión.

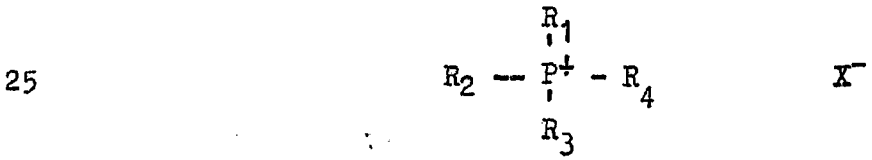
Este descubrimiento permite la formulación de sistemas de resina epoxídica de larga vida, baja viscosidad, poco encogimiento y rápido curado, usando epó



xidos cicloalifáticos y alifáticos acíclicos como base
 de la formulación. El sistema cicloalifático podría ha
 llar uso como barniz de impregnación barato para ais-
 lamiento de alta tensión. El sistema de base alifática,
 5 aún más barato, podría hallar uso como compuesto para
 encapsular, y, dado que tiene buenas propiedades de
 "humedecimiento" o permeabilidad cuando es mezclado
 con una carga tal como arena, podría ser usado para en
 capsular componentes de transformador.

10 Se ha hallado que las sales de fosfonio cua-
 ternario son catalizadores latentes muy eficaces para
 el curado con anhídrido de epóxidos de tipo cicloalifá-
 tico y alifático acíclico. Se considera que el término
 "catalizador latente" significa la capacidad de estas
 15 sales de fosfonio cuaternario para acelerar las veloci-
 dades de curado a temperaturas elevadas (por ejemplo ma-
 yores que 100°C), al tiempo que presenta poco o nada
 de curado a temperatura ambiente, dando así buenas pro-
 piedades de almacenamiento.

20 Los compuestos de fosfonio cuaternario se
 derivan de las sales de fosfinas orgánicas terciarias
 y haluros de arilo o alcohilo, y tienen la fórmula es-
 tructural general:



28.9.72

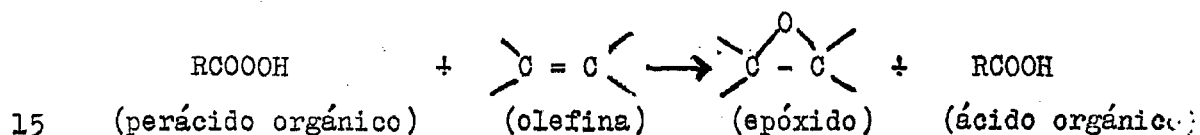
donde R_1, R_2, R_3 y R_4 son radicales arilo o radicales alcoholo que tienen de 1 a 21 átomos de carbono, teniendo los radicales alcoholo preferidos de 4 a 12 carbonos. X, unido al fósforo, es un halógeno, preferible
5 mente Cl, Br o I, o un radical propionato, acetato, butirato, isobutirato o dimetilfosfato.

Las sales de fosfonio cuaternario han de ser mezcladas en proporciones críticas con el sistema de epóxido anhídrido. El intervalo útil de tantos por
10 ciento en peso de ingredientes para proporcionar un buen compromiso entre bajo coste, rápido tiempo de curado, "humedecimiento" de carga, baja viscosidad, poco en
cogimiento tras curado, buena vida en almacenamiento y buenas propiedades eléctricas y mecánicas, es una pro-
15 porción entre epóxido cicloalifático o alifático acíclico que no es de éter glicidílico:epóxido de éter glicidílico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico
cuaternario de 90 a 120:5 a 120:50 a 220:0,08 a 0,9, con un intervalo preferido de aproximadamente 90 a
20 120:25 a 100:75 a 100:0,2 a 0,9, respectivamente. Entre los ejemplos de sales de fosfonio cuaternario adecuadas que se pueden usar, solas o en mezclas, se incluirían, por ejemplo, el cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio, acetato de tetrabutilfosfo-
25 nio, dimetilfosfato de metiltrioctilfosfonio, dimetilfos



fato de metiltrifenilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de benciltrifenilfosfonio y yoduro de trifeniletilfosfonio.

5 Los epóxidos de tipo cicloalifático y alifático acíclico empleados como ingrediente básico en la invención se eligen de entre epóxidos que no son de éter glicidílico. Estos se preparan generalmente epoxidando
10 compuestos de hidrocarburo alifático insaturado o aromático insaturado, tales como olefinas y cicloolefinas, usando peróxido de hidrógeno o perácidos tales como ácido peracético y ácido perbenzoico:

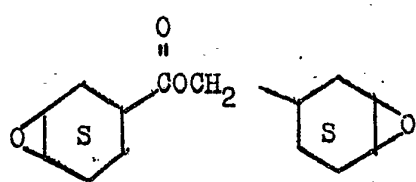


Los perácidos orgánicos se preparan generalmente haciendo reaccionar peróxido de hidrógeno con
20 ácidos carboxílicos, cloruros de ácido o cetonas, dando el compuesto R-COOH.

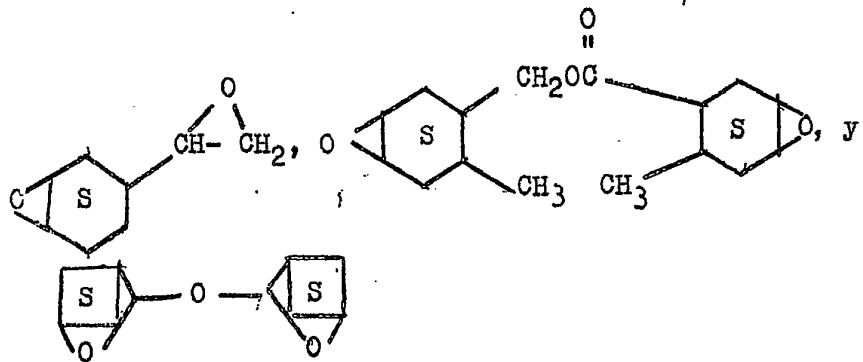
Tales epóxidos que no son de éter glicidílico se caracterizan por la ausencia del oxígeno etéreo cerca del grupo epoxídico, y se eligen de entre aquellos
25 que contienen una estructura de anillo así como un grupo epóxido en la molécula, los epóxidos cicloalifáticos;

y aquellos que tienen una estructura esencialmente lineal sobre la que hay grupos epóxido unidos, los epóxidos alifáticos acíclicos.

Entre los ejemplos de epóxidos cicloalifáticos se incluirían el 3,4-epoxi ciclohexano carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo; dióxido de vinilo-ciclohexano; 3,4-epoxi-6-metilciclohexano-carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo; y dióxido de diciticlopentadieno, que tienen las siguientes estructuras respectivas:



15



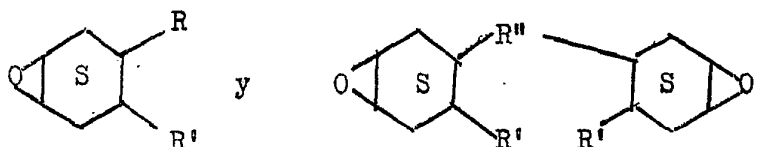
20

25



Los epóxidos cicloalifáticos son normalmente epóxidos producidos por peroxidación de olefinas cíclicas. Una característica distintiva de muchos de los epóxidos cicloalifáticos que no son de éter glicidílico es la situación del (de los) grupo(s) epoxídico(s) en una estructura de anillo, en vez de en una cadena secundaria alifática. Generalmente el epóxido cicloalifático que no es de éter glicidílico tendrá la fórmula elegida del grupo de

10



15

donde S representa una estructura de anillo saturado, R se elige del grupo que consta de radicales CHOCH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CHOCH}_2$ y $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2$, donde $n =$ de 1 a 5, R' se elige del grupo que consta de radicales y R'' se elige del grupo que consta de radicales CH_2OOC y $\text{CH}_2\text{OO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}$.

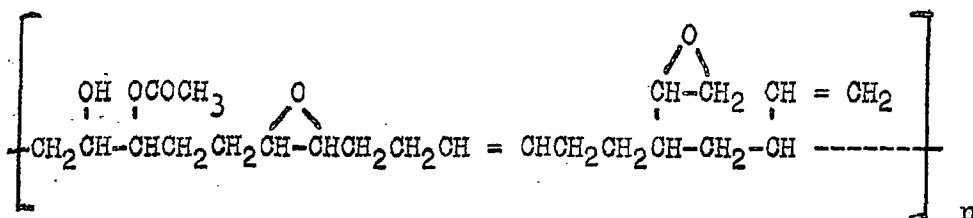
Entre los ejemplos de epóxidos alifáticos acíclicos se incluirían los polímeros diénicos epoxidados



OCT. 1972

dos, poliésteres epoxidados y aceites epoxidados de ácidos grasos presentes en la naturaleza.

Son típicos de los polímeros diénicos epoxidados los productos producidos por tratamiento de una resina de poliisopreno o polibutadieno con ácido peracético; por ejemplo:



(polibutadieno epoxidado)

donde n = 25 a 250.

Entre los dienos adecuados se incluirían aquellos que tienen de 4 a 15 átomos de carbono por molécula, y los polímeros diénicos epoxidados resultantes podrían tener de 3 a 8 por ciento en peso de contenido de oxígeno oxiránico (epoxídico).²

Los aceites de ácidos grasos naturales, compuestos generalmente por glicerina (HOCH₂CHOHCH₂OH) y ácidos saturados e insaturados de cadena larga, de 14 a 25 átomos de carbono por molécula, contienen uno o más enlaces insaturados (su índice de yodo de insaturación variará entre 8 y 250).

El aceite de soja, por ejemplo, comprende ge



neralmente varios componentes ácidos saturados, tales como componentes de ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$), esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) y araquídico ($C_{20}H_{40}O_2$), y una mayoría de componentes ácidos insaturados, tales como componentes
5 de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$), linoléico ($C_{18}H_{30}O_2$) y araquidónico ($C_{20}H_{32}O_2$). El aceite tall, cuyos tallatos son particularmente adecuados en la presente invención, comprende generalmente de 30 a 35 por ciento de ácidos grasos tales como ácidos oleico,
10 linoleico y palmítico, y de 35 a 60 por ciento de ácidos resínicos tales como ácido abiético ($C_{19}H_{29}COOH$), con de 5 a 10 por ciento de insaponificables.

Con tales aceites, algún tanto por ciento de la composición epoxidada será no reactiva con el perácido
15 usado para la síntesis, dado que ese tanto por ciento no contiene insaturación. Algún tanto por ciento del componente ácido insaturado permanecerá también sin reaccionar durante la síntesis; por tanto, el éster glicídílico resultante de un ácido graso de cadena larga
20 consistirá en una variedad de especies que difieren en actividad química.

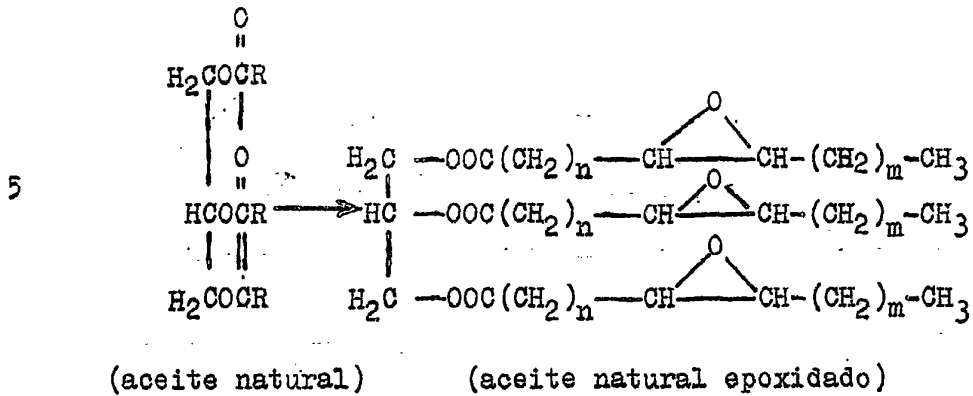
Se puede considerar que los aceites secantes de triglicérido epoxidado hechos de triésteres de glicerina y ácidos insaturados de cadena larga tienen la

25

28:9:72



estructura de esqueleto:



10 donde n y m están comprendidos entre aproximadamente 6 y 12, y R representa el componente de ácido saturado e insaturado. El número de grupos epoxídicos por cadena variará, pero para aceites de soja modificados hay un término medio de aproximadamente 4 por cadena, y para

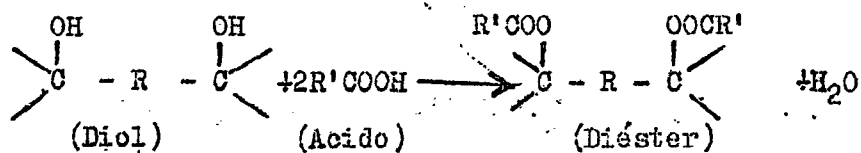
15 aceites de linaza epoxidados hay un término medio de aproximadamente 6 por cadena. Los aceites naturales epoxidados deben tener de aproximadamente 5 a 8% en peso de contenido de oxígeno oxiránico (epoxídico).

Los poliésteres sintéticos adecuados para

20 preparar ésteres epoxídicos se derivan de la reacción de ácidos polivalentes orgánicos, o anhídridos, con polioles tales como dioles primarios, para proporcionar un diéster:

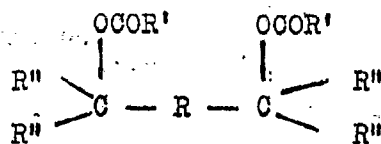
25


28.9.72

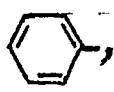
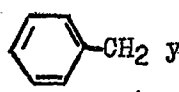


5 El ácido, o el poliol, o ambos, pueden contener la insaturación requerida para R y R' en la anterior fórmula. Serían ejemplos de poliepóxidos adecuados basados en poliésteres insaturados aquellos derivados de ácidos insaturados oleico (C₁₈H₃₄O₂) o linoleico (C₁₈H₃₀O₂) y
 10 etilenglicol (CH₂OHCH₂OH), glicerina (CH₂OHCHOHCH₂OH) y pentaeritrita (C(CH₂OH)₄), y hechos reaccionar con ácido peracético. Generalmente, en la fórmula anterior, R puede contener de 2 a 10 átomos de carbono, y R' de 10 a 24 átomos de carbono.

15 El diéster epoxidado tendrá la fórmula general:



20 donde R puede ser CH₂, C(CH₃)₂, C- y (CH₂)_n =

2 a 10; R'' puede ser H, CH₃, ,  y

25 CH(CH₃)₂, y OCOR' puede ser oleico, linoleico, gadolei-

co, palmitoleico y ricinoleico, teniendo R' de 10 a 24 átomos de carbono y un grado de insaturación de 1 a 4 dobles enlaces por unidad OCOR'. R' podría ser represen

5 tado como $-(CH_2)_n-\overset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}-(CH_2)_m-\text{CH}_3$, estando n y m comprendidos entre aproximadamente 5 y 12. Los ésteres epoxidados deben tener de aproximadamente 4 a 7% en peso de contenido de oxígeno oxiránico (epoxídico).

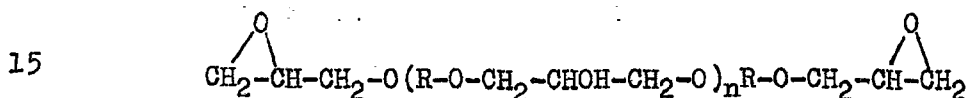
10 Puede hallarse una descripción completa de la epoxidación de dienos, aceites naturales y poliésteres sintéticos en el Handbook of Epoxy Resins (Manual de resinas epoxídicas), de Lee y Neville, Capítulo 3, páginas 9-17, McGraw-Hill (1957), aquí incorporado por referencia.

15 Estos epóxidos que no son de éter glicidílico pueden ser caracterizados por referencia a su peso equivalente epoxídico, que se define como el peso de epóxido en gramos que contiene un equivalente gramo de epoxi. En la presente invención, los epóxidos adecuados que no son de éter glicidílico se caracterizan por
20 un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 75 a 250 para el tipo cicloalifático, y de aproximadamente 250 a 600 para el tipo alifático acíclico. Dentro de este intervalo hay un intervalo preferido de equivalencia
25 epoxídica de aproximadamente 125 a 160 para el ti-



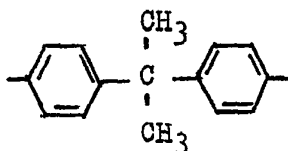
po cicloalifático, y de aproximadamente 250 a 420 para el tipo alifático acíclico.

El poliéter glicidílico de fenol divalente que puede ser empleado en la presente invención, en algunos casos como componente endurecedor y en otros casos como extensor, puede ser obtenido haciendo reaccionar epiclorhidrina con un fenol divalente en medio alcalino, a aproximadamente 50°C, usando de 1 a 2 o más moles de epiclorhidrina por mol de fenol divalente. El producto resinoso, en vez de ser un solo compuesto único, es generalmente una mezcla compleja de poliéteres glicidílicos, pero el producto principal puede ser representado por la fórmula



donde n es un entero de la serie 0, 1, 2, 3...., y R representa el radical hidrocarburo divalente del fenol divalente. Típicamente, R es:

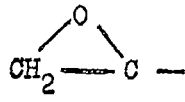
20



25

5
OCT 1972

Los poliéteres glicídicos de fenol divalente usados en la presente invención tienen una equivalencia de 1,2-epóxido entre 1,0 y 2,0. Por equivalencia de epóxido se hace referencia al número medio de grupos 1,2-epóxido:



10 contenidos en la molécula media del éter glicídico. Estos poliéteres glicídicos son llamados comúnmente resinas epoxídicas del tipo de bisfenol A. El bisfenol A (p,p-dihidroxi-difenil-dimetil-metano.) es el fenol divalente usado en estos epóxidos.

15 Las resinas epoxídicas típicas de bisfenol A están fácilmente disponibles en cantidades comerciales, y se puede hacer referencia al Manual de resinas epoxídicas, de Lee y Neville, para una descripción completa de su síntesis, o a las patentes de los EE.UU. 2.324.483, 2.444.333, 2.500.600, 2.511.913, 2.558.949, 20 2.582.985, 2.615.007 y 2.633.458.

Las resinas epoxídicas de éter glicídico pueden ser caracterizadas también por referencia a su peso equivalente epoxídico, que es el peso molecular medio de la resina concreta dividido por el número medio de radicales epoxídicos por molécula. En la presen



te invención, las resinas epoxídicas de éter glicídico adecuadas se caracterizan por un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 300 a aproximadamente 3000. Dentro de este intervalo hay un intervalo preferido de peso equivalente epoxídico, de aproximadamente 350 a aproximadamente 800.

Estas resinas epoxídicas de poliéter glicídico pueden ser compatibilizadas con los aceites naturales antes descritos, especialmente aceite de linaza, para producir un componente de resina homogénea, de bajo coste, con unidades epoxídicas reactivas residuales, adecuado para uso en la presente invención. Una resina epoxídica de bisfenol A extendida con aceite, particularmente adecuada, comprendería una mezcla adecuadamente catalizada de aceite de linaza y resina del tipo de bisfenol A, en proporción en peso de 60:40. Este tipo de resina da mayor flexibilidad al tiempo que reduce los costos.

Entre los anhídridos de ácido que se han de usar para efectuar la presente invención se incluyen los anhídridos mono- y polifuncionales usuales. Son típicos de los anhídridos monofuncionales el anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 1-metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido NADIC, anhi-



drido de NADIC-metilo, y similares. Entre los anhídri-
dos polifuncionales que se pueden emplear se incluyen
el dianhidrido piromelítico, polianhidrido poliace-
laico, el producto de reacción de anhídrito trimelíti-
5 co y un glicol, y dianhidrido de ácido benzofenona
tetracarboxílico. Los anhídridos pueden ser usados so-
los o en mezcla.

Se pueden usar agentes tixotrópicos, tales
como SiO_2 en composición de gel y pigmentos tales co-
10 mo TiO_2 , como ayuda para fluidizar la composición o re-
forzar los tonos de color de las resinas curadas. Aná-
logamente, diversas cargas tales como sílice, cuarzo,
silicato de berilio-aluminio, silicato de litio-alumi-
nio, y mezclas de ellos, en tamaños de partícula me-
15 dios de aproximadamente 10 a 300 micras, pueden ser em-
pleadas en cantidad de hasta aproximadamente 200 par-
tes por cada 100 partes de epoxi combinado, para per-
feccionar las propiedades eléctricas y reducir costos
de la formulación de resina.

20 Se pueden encapsular o someter a colada den-
tro de las composiciones de epóxido catalizadas, com-
pletamente reactivas, de la presente invención, trans-
formadores eléctricos, rectificadores y componentes
electrónicos. Haciendo referencia al dibujo, se ilus-
25 tra a título de ejemplo un transformador 10 encapsula-



do que comprende un núcleo 12 magnético provisto de un arrollamiento 14 que comprende un conductor 16 eléctrico, que está aislado con aislamiento 18, y otro arrollamiento 20 que comprende un conductor 22 también aislado con aislamiento 24. El núcleo 12 magnético con sus arrollamientos 14 y 20 asociados dispuestos alrededor del núcleo son encapsulados completamente en la resina 26 epoxídica de la presente invención.

10 La presente invención será ilustrada ahora con referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Se preparó una formulación de resina que con-
15 tenía 80 gramos de un poliéster epoxidado que tenía un contenido de oxígeno oxiránico (epoxídico) de 5 por ciento en peso, un peso equivalente epoxídico de entre aproximadamente 300 y 400, y una viscosidad a 25°C de 22 cp (vendido comercialmente por Union Carbide bajo
20 la marca registrada Plastificante Flexol GPE), 46,5 gramos de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,20 gramos de dimetilfosfato de metiltrioctilfosfonio, como acelerador latente, y 20 gramos de una resina líquida de éter diglicídico de bisfenol A, que tiene un peso
25 equivalente epoxídico de 185-192 y una viscosidad a



-5 OCT. 1972

25°C de 1000-16000 cp (vendida comercialmente por Shell Chemical Co bajo la marca registrada Epon 828).

5 Esta composición proporcionó una proporción en peso de 100:25:58:0,25 entre éster epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario.

10 Los componentes fueron vertidos en un recipiente, agitados a temperatura ambiente, y puestos luego en un mezclador de pintura durante aproximadamente cinco minutos. Luego se vertieron muestras de diez gramos en platos de aluminio de 51 mm de diámetro, planos. Estas muestras fueron puestas en un horno a 135°C, e inspeccionadas cada de 20 a 30 minutos, para registrar el tiempo de gelificación de las muestras. Se
15 consideró que el tiempo de gelificación aproximado era la cantidad de tiempo que requirió la formulación para empezar a solidificar.

20 Las propiedades en almacenamiento de la formulación fueron halladas midiendo viscosidades a 27°C en tubos de burbuja Gardner-Holdt. Las medidas se tomaron usualmente a intervalos de una semana. Se consideró que la terminación de la duración de vida catalizada (vida en recipiente) de estas formulaciones tenía
25 lugar cuando la viscosidad alcanzó un valor de aproxi-



madamente 1500 cp a 25°C.

EJEMPLO 2

Se preparó una formulación de resina que
5 contenía 50 gramos de un poliéster epoxidado que tenía
un contenido de oxígeno oxiránico (epoxídico) del 5
por ciento en peso, un peso equivalente epoxídico de
entre 300 y 400, y una viscosidad a 25°C de 22 cp (ven-
dido comercialmente por Union Carbide bajo la marca
10 registrada Plastificante Flexol GPE), 33 gramos de an-
hidrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,30 gramos de dime-
til-fosfato de metiltrioctilfosfonio como acelerador
latente, y 50 gramos de una resina epoxídica de éter
glicidílico extendida con aceite natural. Esta resina
15 epoxídica tenía un peso equivalente epoxídico de 490,
y estaba compuesta por una mezcla de 30 gramos de acei-
te de linaza que tenía un índice de yodo de 170-185
(5 por ciento en peso de ácido palmítico, 3,5 por
ciento en peso de ácido esteárico, 5 por ciento en pe-
20 so de ácido oleico, 61,5 por ciento en peso de ácido
linoleico, 25 por ciento en peso de ácido linolénico;
tanto por ciento de ácido graso en peso) y 20 gramos
de un componente de resina líquida de éter diglicidíli-
co de bisfenol A, que tenía un peso equivalente epoxí-
25 dico de 185-192, y una viscosidad a 25°C de 10.000-

-5 OCT. 1972



16.000 (vendida comercialmente por Shell Chemical Co. bajo la marca registrada Epon 828), catalizada con 0,7 gramos de ricinoleato de litio.

5 Esta composición tenía una viscosidad inicial a 25°C de 50 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:100:66:0,6 entre éster epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico extendida con aceite:anhidrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectuaron los
10 ensayos como en el Ejemplo 1.

Para evaluar el efecto de los aceleradores de fosfonio sobre las propiedades eléctricas de la resina curada, unas piezas de colada de 3,2 mm de espesor fueron curadas en un horno usando un ciclo de calentamiento de 1 hora a 80°C, 2 horas a 135°C y 16 horas a 170°C, y se obtuvieron la constante dieléctrica y los factores de potencia a 60 Hz ($100 \times \tan \delta$) a
15 75°C (designación ASTM D150-65T). Los resultados de estos ensayos fueron registrados en la tabla 1.
20

EJEMPLO 3

Se preparó una formulación de resina que contenía 60 gramos de epoxi-tallato de octilo (éster octílico de los ácidos grasos del aceite tall), que tenía
25



un valor de oxígeno oxiránico (epoxídico) del 5 por ciento en peso (contenido de epóxido) y una viscosidad a 20°C de 35 cp (vendido comercialmente por Union Carbide bajo la marca registrada Plastificante Flexol EP-8), 46,5 gramos de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,1 gramos de dimetil-fosfato de metiltriocetil fosfonio como acelerador latente, 1,0 gramos de alcohol furfurílico como acelerador, y 40 gramos de una resina líquida de éter diglicidílico de bisfenol A, que tenía un peso equivalente epoxídico de 185-192, y una viscosidad a 25°C de 10.000-16.000 cp (vendida comercialmente por Shell Chemical Co. bajo la marca registrada Epon 828).

Esta composición tenía una viscosidad inicial a 25°C de 75 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:66:77:0,16 entre aceite epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectuaron los ensayos como en el Ejemplo 2.

EJEMPLO 4

Se preparó una formulación de resina conteniendo 70 gramos de 3,4-epoxi-ciclohexano-carboxilato



de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo que tenía un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 133 y una viscosidad a 25°C de 350-450 cp (vendida comercialmente por Unión Carbide bajo la marca registrada ERL-4221), 140
5 gramos de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,08 gramos de dimetilfosfato de metiltrioctilfosfonio como acelerador latente y 30 gramos de éter diglicídico de 1,4-butanodiol, que tenía un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 134 y una viscosidad a 25°C de
10 15 cp (vendido comercialmente por Ciba Products Co. bajo la marca registrada Araldite RD-2).

Esta composición tenía una viscosidad inicial a 27°C de 75 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:43:200:0,12 entre epóxido cicloalifático que no
15 es de éter glicídico:epóxido de éter glicídico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectuaron los ensayos como en el ejemplo 1, excepto en que los tiempos de gelificación fueron registrados en un horno a
20 170°C.

EJEMPLO 5

Se preparó una formulación de resina que contenía 50 gramos de epoxi-tallato de octilo (éster octílico de los ácidos grasos del aceite tall), que tenía
25

-5 000 1972



un valor de oxígeno oxiránico (epoxídico) de 5 por ciento en peso, y una viscosidad a 20°C de 35 cp (vendido comercialmente por Union Carbide bajo la marca registrada Plastificante Flexol EP-8), 33 gramos de anhidrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,30 gramos de dimetil fosfato de metiltrioctilfosfonio como acelerador latente, y 50 gramos de una resina epoxídica de éter glicidílico extendida con aceite natural. Este epóxido de éter glicidílico tenía un peso equivalente epoxídico de 490, y estaba compuesto por una mezcla de 30 gramos de componente de aceite de linaza y 20 gramos de un componente de resina líquida de éter diglicidílico de bisfenol A, que tenía un peso equivalente epoxídico de 185-192 y una viscosidad a 25°C de 10.000-16.000 (vendida comercialmente por Shell Chemical Co. bajo la marca registrada Epon 828), catalizada con 0,7 gramos de ricinoleato de litio.

Esta composición tenía una viscosidad inicial a 27°C de 65 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:100:66:0,6 entre aceite epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico extendida con aceite:anhidrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectuaron los ensayos como en el Ejemplo 1.

-5 08/19/72

EJEMPLO 6

Se preparó una formulación de resina que contenía 70 gramos de un epóxido de aceite de soja de alto peso molecular, que tenía un contenido de epóxido de 7-8% en peso y una viscosidad a 25°C de 340 cp (vendido comercialmente por Rohm and Heas Co. bajo la marca registrada Paraplex G60), 60 gramos de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,10 gramos de dimetilfosfato de metiltrioctilfosfonio como acelerador latente, y 30 gramos de una resina líquida de éter diglicídico de bisfenol A, que tenía un peso equivalente epoxídico de 185-192 y una viscosidad a 25°C de 10.000-16.000 cp (vendida comercialmente por Shell Chemical Co. bajo la marca registrada Epon 828).

Esta composición tenía una viscosidad inicial a 27°C de 320 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:43:86:0,14 entre aceite epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicídico:resina epoxídica de éter glicídico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectuaron los ensayos como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 7

Se preparó una formulación de resina que con

27.9.72

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

tenía 50 gramos de un poliéster epoxidado que tenía un peso equivalente epoxídico de entre aproximadamente 300 y 400, y una viscosidad a 25°C de 22 cp (vendido comercialmente por Union Carbide bajo la marca registrada Plastificante Flexol GPE), 50 gramos de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico, 0,40 gramos de dimetilfosfato de metíltrioctilfosfonio como acelerador latente, y 50 gramos de una resina epoxídica de éter glicidílico extendida con aceite natural. Este epóxido de éter glicidílico tenía un peso equivalente epoxídico de 520, y estaba compuesto por una mezcla de 30 gramos de un componente de aceite de linaza y 20 gramos de un componente de resina líquida de éter diglicidílico de bisfenol A, que tenía un peso equivalente epoxídico de 185-192 y una viscosidad a 25°C de 10.000-16.000 (vendida comercialmente por Shell Chemical Co. bajo la marca registrada Epon 828), catalizada con 0,7 gramos de ricinoleato de litio.

Esta composición tenía una viscosidad inicial a 25°C de 50 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:100:100:0,8 entre éster epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico extendida con aceite:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario.

Se hicieron reaccionar los ingredientes y se efectua-



ron los ensayos como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 8

5 Se preparó una formulación de resina que contenía 100 gramos de un epóxido de aceite de soja de alto peso molecular, que tenía un contenido de epóxido de 7-8% en peso y una viscosidad a 25°C de 340 cp (vendido comercialmente por Rohm and Haas Co. bajo la marca registrada Paraplex G60), 52 gramos de anhídrido
10 1-metiltetrahidroftálico y 0,10 gramos de dimetil-fosfato de metiltrioctilfosfonio como acelerador latente. No se usó resina de éter glicidílico en esta composición.

15 Esta composición tenía una viscosidad inicial a 27°C de 260 cp, y proporcionó una proporción en peso de 100:0:52:0,1 entre aceite epoxídico alifático acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter glicidílico:anhídrido de ácido:sal de fosfonio orgánico cuaternario. Se hicieron reaccionar los
20 ingredientes y se efectuaron los ensayos como en el ejemplo 1.

Los resultados de los ensayos en cuanto a tiempo de gelificación, vida en recipiente, constante dieléctrica y factor de potencia, para los ejemplos 1
25 a 8, se muestran a continuación en la tabla 1.



Tabla 1

Muestra	Proporción en peso (epóxido cicloalifático o acíclico que no es de éter glicidílico:resina epoxídica de éter diglicidílico:anhídrido:sal de fosfonio)	Tiempo de gelificación a 135°C (minutos)	Vida en recipiente a 25-27°C (días)	Factor de potencia a 75°C (100 x tan δ)	Constante dieléctrica a 75°C
Ej. 1	(100:25:58:0,25)	120	100+		
Ej. 2	(100:100:66:0,6)	90	150+	57	6,5
Ej. 3	(100:66:77:0,16)	120	135	5,9	5,8
Ej. 4	(100:43:200:0,12)	30*	30+		
Ej. 5	(100:100:66:0,6)	90	150+		
Ej. 6	(100:43:86:0,14)	120	55		
Ej. 7	(100:100:100:0,8)	120	125		
Ej. 8	(100:0:52:0,10)	300	100		

* a 170°C.

Como se muestra por los datos en la tabla 1, los compuestos de fosfonio exhiben un gran comportamiento catalítico para las composiciones resinosas de la presente invención, incluso a concentraciones tan bajas como aproximadamente 0,12 partes por 100 partes de epóxido cicloalifático o alifático. La muestra 8 indica la necesidad de un componente de resina de éter glicidílico para proporcionar tiempos de gelificación adecuados. Una comparación de los datos de almacenamien



-5 OCT. 1972

to revela que las composiciones resinosas de la inven-
ción proporcionan valores adecuados de vida en reci-
piente, de aproximadamente 30-150 días. Los resulta-
dos indican que hay presentes factores de potencia
5 aceptablemente bajos a 75°C, y parecen ser sustancial-
mente menores que los hallados para las resinas epoxi-
dicas curadas con un complejo de trifluoruro de boro-
monoetilamina, donde se hallan usualmente valores de
aproximadamente 150 en el mismo intervalo de tempera-
10 tura.

Algunos de los epóxidos alifáticos acíclicos
dieron por curado unas tortas algo blandas, pero com-
patibles, con durezas comprendidas entre 25 y 85 en
la escala Shore D, y serían útiles como compuesto ba-
15 rato para encapsular, para transformadores y otros
aparatos eléctricos.

Se efectuaron otros ensayos de encapsulado
a 135°C con la composición del ejemplo 2, que contenía
también 80% en peso de arena que tenía un tamaño medio
20 de partícula de aproximadamente 175 micras. La compo-
sición mostró buena permeación y buen humedecimiento
de la arena, y la composición cargada mostró unas ca-
racterísticas de curado aceptables tras curado duran-
te 3 horas a 135°C. Esta composición ha sido usada pa-
25 ra encapsular arrollamientos, y los resultados han in

28.9.72



dicado que es muy adecuada en cuanto a propiedades fí
sicas y eléctricas, como composición de bajo coste pa
ra encapsular.

5 También se han encapsulado transformadores
con la composición del ejemplo 7, usando aproximada-
mente 80% en peso de arena. Los estudios de estabili-
dad térmica indicaron una excelente resistencia térmi
ca para estas resinas, lo que las hace muy útiles co-
mo barnices y productos de encapsulación para aparatos
10 eléctricos.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 14
de Octubre de 1.971, bajo el Número 189.090, se acoge
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto
15 sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención, propia y nueva, que

28.9.72

- 31 -



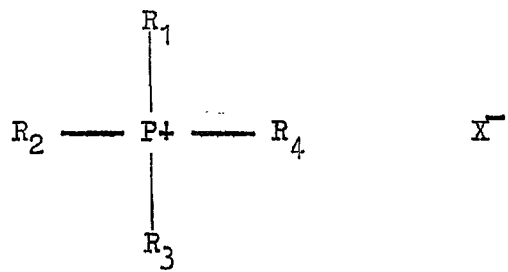
- 1

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:

5 1ª.- Método para preparar una composición resinosa curable, que comprende mezclar, en peso, (A) 90 a 120 partes de un epóxido de éter no glicidílico que consiste en un epóxido cicloalifático o alifático acíclico; (B) 5 a 120 partes de una resina epoxídica de éter glicidílico; (C) 50 a 220 partes de un anhídrido de ácido policarboxílico; y (D) 0,08 a 0,9 partes de una sal de fosfonio orgánico cuaternario que actúa como catalizador latente, teniendo dicha sal de fosfonio orgánico cuaternario la fórmula estructural:

10

15



20

en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son radicales alcohilo que tienen 1 a 21 átomos de carbono o radicales arilo y X es un radical halógeno, proprionato, acetato, butirato, isobutirato o dimetil-fosfato.

25

31-3-75

D,



- 1

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que el epóxido de éter no glicidílico es el producto de reacción de un hidrocarburo insaturado y peróxido de hidrógeno o un perácido, teniendo el epóxido cicloalifático de éter no glicidílico un peso equivalente epoxídico de 75 a 250, y teniendo el epóxido alifático acíclico de éter no glicidílico un peso equivalente epoxídico de aproximadamente 250 a 600.

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que el hidrocarburo insaturado es una olefina insaturada o cicloolefina insaturada.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, 2ª ó 3ª, en el que el epóxido alifático acíclico es un éster epoxídico alifático o un aceite epoxídico de ácido graso natural.

5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la resina epoxídica de éter glicidílico es una resina epoxídica de bisfenol A.

6ª.- Método según la reivindicación 5ª, en el que la resina epoxídica de bisfenol A tiene un peso equivalente epoxídico de 130 a 3000.

7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que también se mezclan 200 partes de partículas de carga, de tamaños medios de partícula entre 10 y 300 micras, por 100 partes de (A) y (B).

10
- 1 APR 1975

8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la sal de fosfonio orgánico cuaternario es al menos una de entre cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio, acetato de tetrabutilfosfonio, dimetil-fosfato de metiltrioctilfosfonio, dimetil-fosfato de metiltrifenilfosfonio, dimetil-fosfato de metiltributilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de benciltrifenilfosfonio y yoduro de trifeniletilfosfonio.

10 9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el anhídrido de ácido es al menos uno de entre anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 1-metilhexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido biciclo-(2,2,1)-hepteno-2,3-dicarboxílico, anhídrido metil-biciclo-(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, dianhídrido piromelítico, polianhídrido poliazelaico y anhídrido de ácido benzeno-tetracarboxílico.

20 10ª.- Método para preparar una composición resinosa curable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

25

Q/

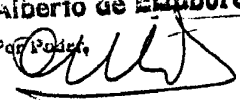
TO - 611
- 1 ABR. 1975


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

Madrid, - 1 ABR. 1975

P.A.

5

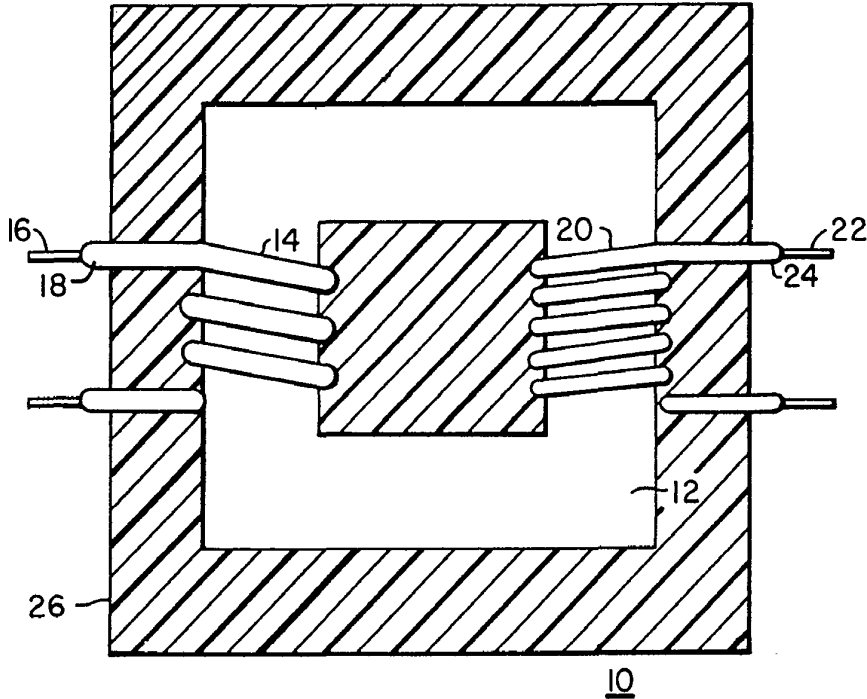
Alberto de ~~Elizuru~~
Por Poder


31-3-75 
ecv.

- 35 -

407331

P 5 1 3 2 5



Albert H. Elmer
For Patent

