



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	4.0116		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22-6-76		

PATENTE DE INVENCIÓN



30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		591.244	27-6-75		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B32B, C08G		

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
	UN METODO DE FABRICACION DE UN MATERIAL LAMINAR DE MICA, FLEXIBLE

71	SOLICITANTE (S)
	WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Westinghouse Building, Gateway Center Pittsburgh, Pennsylvania 15222, Estados Unidos

72	INVENTOR (ES)
	JAMES DAVID BLACKHALL SMITH de nacionalidad estadounidense el cual ha cedido sus derechos a la compañía solicitante.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

人



1 Esta invención se refiere a un material laminado ais-
lante.

5 Los alcóxidos de titanio están caracterizados en la
patente estadounidense 3.379.654 y en la Encyclopedia of
Chemical Technology de Kirk-Othmer, Vol. 20, págs. 491-493,
como agentes reticulantes de las resinas epóxicas. Forman
prepolímeros epóxidos curables, solubles, "titanados", para
estratificados fibrosos, que pueden ser endurecidos con ami-
nas, amidas, catalizadores de Friedel-Crafts y ácidos/anhí-
10 dridos policarboxílicos. En las patentes estadounidenses
2.742.448, 2.962.410, 3.123.582 y 3.385.835, se utilizan ti-
tanatos de alquilo como combinación de agentes moderadores y
de curado con agentes amínicos de curado o formadores de com-
plejos y como acelerantes del curado con ácidos/anhídridos po-
15 licarboxílicos, para las resinas epóxicas utilizadas como
capas aislantes pre-impregnadas, composiciones para revesti-
miento de metales, barnices, resinas para colada, composicio-
nes de moldeo y adhesivos. Ninguno de los organo-titanatos
ha sido utilizado en combinación con mica para formar un ca-
20 talizador latente para pre-pregs aislantes flexibles.

En la manufactura de grandes máquinas rotativas, se
han utilizado desde hace tiempo las resinas epóxicas como im-
pregnantes de aislamientos a base de mica, en forma de papel,
laminillas o grandes hojas, como dieléctrico. En esta técnica,
25 los sistemas de epóxido-anhídrido policarboxílico son gene-
ralmente catalizados con materiales tales como peróxido de
dicumilo y perbenzoato de terc-butilo, como en la patente
estadounidense 3.647.611, o con compuestos de fosfonio orgá-
nico cuaternario como en la patente estadounidense 3.759.866.
30 Estos impregnantes de epóxido-ácido/anhídrido policarboxílico



1 catalizados son después impregnados a vacío sobre bobinas
aisladas con cinta de mica, previamente arrolladas.

5 Sin embargo, la impregnación a vacío es una operación
costosa y laboriosa pero generalmente se ha considerado ne-
cesaria para conseguir una cinta aislante exenta de huecos.
Groff, en la patente estadounidense 3.660.220, utiliza una
10 cinta de mica-tejido de vidrio, preimpregnada con una solu-
ción en tolueno-metilisobutilcetona de un epóxido-anhídrido
de ácido modificado con aceite de castor hidrogenado como
aislante eléctrico pre-preg para motores. Estas soluciones
son catalizadas con octoato estannoso, aminas terciarias o
15 complejos de trifluoruro de boro. Sin embargo, estos catali-
zadores comunican malas propiedades eléctricas a alta tempe-
ratura como demuestran los valores del factor de disipación
(potencia) del 25 % a 155°C. Asimismo, estas cintas de mica
no retienen su flexibilidad inicial después de almacenamien-
to.

20 Aunque el concepto de cinta pre-preg constituye una me-
jora en esta técnica, presenta una gran cantidad de proble-
mas relativos a la resistencia a la tracción, a la impregna-
ción con resina exenta de huecos y a la retención de la fle-
xibilidad después de largos periodos de almacenamiento, es
decir, superiores a 6 meses. Entonces lo que se necesita es
25 una nueva cinta aislante resinosa de mica, catalizada laten-
tamente, para motores de alto voltaje y grandes máquinas ro-
tatorias, que esté exenta de huecos y que conserve su flexi-
bilidad después de un largo periodo de almacenamiento.

30 De acuerdo con esta invención, se proporciona un méto-
do de fabricación de un material laminar flexible de mica,
que consiste en: (a) mezclar una resina epóxida sólida, una



1 resina epóxica líquida, un disolvente cetónico y un codisol-
vente hidrocarbonado aromático seleccionado entre por lo me-
nos un disolvente bencénico y arénico; siendo la relación
ponderal de epóxido sólido a epóxido líquido de 60:40 a
5 95:5; la relación ponderal de cetona a co-disolvente de
70:30 a 30:70 y la relación ponderal de epóxido total a di-
solvente total de 85:15 a 30:70; (b) mezclar la mezcla de
epóxido-disolvente con un catalizador de organo-titanato pa-
ra formar una mezcla homogénea; (c) aplicar la mezcla homo-
10 gónea catalizada de epóxido-disolvente a un material laminar
que contiene mica de manera que el organo-titanato se pone
en contacto con la mica de manera que el primero actúa como
catalizador latente y (d) separar el disolvente de la mezcla
de epóxido-disolvente en el material laminar para formar una
15 resina epóxida graduada B flexible que contiene organo-
titanato como catalizador latente en contacto con la mica
en el material laminar; la cantidad de organo-titanato agre-
gada es efectiva para curar el epóxido del material laminar
por calentamiento.

20 La invención también incluye un material laminar aislan-
te para alto voltaje, flexible y exento de huecos, que está
constituido por mica y una composición resinosa polimeriza-
ble de contacto, constituida esencialmente por una mezcla ho-
mogénea de una resina epóxida graduada B y una cantidad de
25 un organo-titanato efectiva para curar el epóxido a tempera-
turas de 140°C como mínimo; el organo-titanato se pone en
contacto con la mica de manera que el primero actúa como ca-
talizador latente.

30 Por lo tanto, en pocas palabras, los problemas citados
son resueltos poniendo en contacto un aislante laminar que



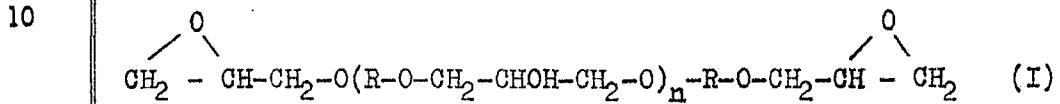
1 contiene mica con una mezcla resinosa polimerizable homogé-
nea que contiene un sistema combinado de resina epóxida lí-
quida más sólida (o semisólida), un sistema combinado disol-
5 vente de cetona más benceno o areno y organo-titanato como
catalizador. Después de aplicar la mezcla a la lámina de mi-
ca, el organo-titanato entra en contacto con la mica de for-
ma que el primero actúa como catalizador latente. Los disol-
ventes de la composición se evaporan después a una tempera-
tura y durante un tiempo adecuados para separar alrededor
10 del 95 al 99 % del disolvente inicialmente presente en la
cinta sin curar el epóxido. Esta separación del disolvente
da lugar a la formación de una resina epóxida graduada B,
flexible y no pegajosa, que contiene una mayor concentración
de organo-titanato. Durante la separación del disolvente, más
15 organo-titanato entra en contacto con la mica en el material
laminar, haciendo que más organo-titanato actúe como catali-
zador latente.

Este método proporciona un aislante de mica para altos
20 voltajes que está saturado de resina, es flexible y exento
de pegajosidad a 25°C durante más de 6 meses. Las composicio-
nes permiten evaporar el disolvente sin que se cure la resi-
na y, después del curado, el aislante de mica proporciona
unos valores del factor de disipación inferiores al 12 % a
25 150°C. El aislante de mica impregnado posee buenas propieda-
des de resistencia a los disolventes y a los productos quí-
micos y excelente resistencia a la tracción, pudiendo ser
utilizado en las máquinas comerciales de arrollamiento de
cinta sobre bobinas.

30 Un tipo de epóxido o resina epóxida que puede ser uti-
lizado en esta invención se obtiene por reacción de epiclór-

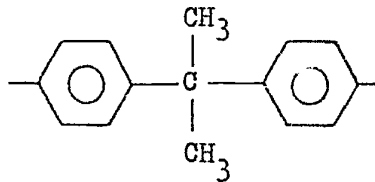


1 hidrina con un fenol dihidrico en un medio alcalino, a unos
 50°C, empleando 1-2 moles o más de epíclorhidrina por mol de
 fenol dihidrico. La calefacción se prosigue durante varias
 horas para efectuar la reacción y después el producto se la-
 5 va para liberarlo de la sal y de la base. El producto, en lu-
 gar de ser un compuesto sencillo individual, es generalmente
 una mezcla compleja de poliésteres glicidílicos pero el pro-
 ducto principal puede ser representado por la siguiente fór-
 mula química estructural:



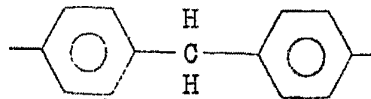
donde n es un número entero de la serie 0, 1, 2, 3... y R
 representa el radical hidrocarbonado divalente del fenol di-
 hidrico. Típicamente R es

15



20

para dar un epóxido del tipo de éter diglicidílico de bis-
 fenol A o



25

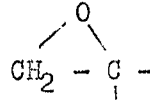
para dar una resina epóxida del tipo de éter diglicidílico
 de bisfenol F.

30

Los epóxidos de bisfenol utilizados en la invención
 contienen más de un equivalente 1,2-epoxi. Generalmente son
 diepóxidos. Los monoepóxidos no son adecuados debido a su
 baja resistencia a la tracción en estado curado. Por equiva-



1 lentes epoxi se entiende un número promedio de grupos 1,2-
epoxi



5 contenidos en la molécula media del éter glicidílico. Típicamente, las resinas epóxicas de bisfenol son fácilmente asequibles en cantidades comerciales y podemos remitir a Handbook of Epoxy Resins por Lee y Neville para una descripción completa de su síntesis.

10 Otras resinas de éter glicidílico que son útiles en esta invención son los éteres poliglicidílicos de un novolac. Los éteres poliglicidílicos de un novolac adecuados para uso de acuerdo con esta invención se preparan por reacción de una epihalohidrina con condensados de fenol-formaldehído.

15 Aunque las resinas a base de bisfenol contienen un máximo de dos grupos epoxi por molécula, los epoxi-novolacs pueden contener hasta 7 ó más grupos epoxi por molécula. Además del fenol, pueden utilizarse los alquilfenoles como o-cresol como material de partida para la producción de resinas de epoxi-novolac.

20

El producto de la reacción es generalmente un compuesto aromático resistente a la oxidación masiva, del que un ejemplo está representado por la siguiente fórmula química estructural:

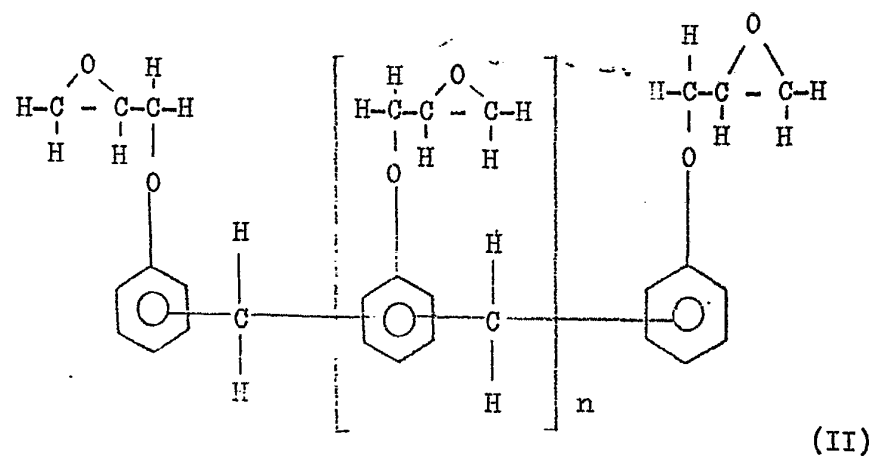
25

30



1

5



10

donde n es un número entero de la serie 0, 1, 2, 3, etc.

15

20

Aunque las resinas de epoxi-novolac a partir de formaldehidos son generalmente las preferidas para uso en esta invención, también pueden utilizarse resinas de epoxi-novolac de cualquier otro aldenido como, por ejemplo, acetaldehido, cloraldehido, butiraldehido, furfuraldehido, etc. Aunque la fórmula anterior muestra un novolac completamente epoxidado, también pueden ser útiles en esta invención otros epoxi-novolacs que están solo parcialmente epoxidados. Un ejemplo de un epoxi-novolac adecuado es el 2,2-bis(p-(2,3-epoxipropoxi)fenil)metano. Estas resinas son muy conocidas en la técnica y podemos remitir a la obra Handbook of Epoxy Resins para una descripción completa de su síntesis.

25

30

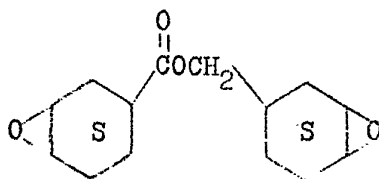
Otros epóxidos útiles son los epóxidos cicloalifáticos y los ésteres glicidílicos. Los epóxidos del tipo cicloalifático empleados como ingrediente resinoso en la invención están seleccionados entre los epóxidos no éter glicidílico que contienen más de un grupo 1,2-epoxi por molécula. Estos se preparan generalmente por epoxidación de hidrocarburos aromáticos insaturados tales como cicloolefinas, utilizando peróxido de hidrógeno o perácidos como el ácido peracético



1 y el ácido perbenzoico. Los perácidos orgánicos se preparan
generalmente por reacción de peróxido de hidrógeno con áci-
dos carboxílicos, cloruros de ácido o cetonas para dar el
compuesto R-COOH. Estas resinas son muy conocidas en la téc-
5 nica y podemos remitir a la obra de Brydson, J., Plastic
Materials, 1966, 471, para su síntesis y descripción.

Estos epóxidos cicloalifáticos no éter glicidílico
se caracterizan aquí por la ausencia del enlace oxigenado
etéreo, es decir -O-, próximo al grupo epóxido y están se-
10 leccionados entre los que contienen una estructura cíclica
así como más de un grupo epoxi en la molécula. El grupo epo-
xi puede formar parte de la estructura cíclica o puede estar
unido a la estructura cíclica. En los epóxidos también pueden
contener ligandos éster. Estos ligandos éster generalmente
15 no están próximos al grupo epoxi y son relativamente no reac-
tivos; por lo tanto, los materiales de este tipo son carac-
terizados adecuadamente como epóxidos cicloalifáticos.

Son ejemplos de epóxidos cicloalifáticos no éter glici-
dílico el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-
20 ciclohexano (que contiene dos grupos epoxi que forman parte
de estructuras cíclicas y un ligando éster); dióxido de vi-
nilciclohexeno (que contiene dos grupos epoxi, uno de los
cuales forma parte de una estructura cíclica); carboxilato de
3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexa-
25 no y dióxido de dicitlopentadieno, con las siguientes es-
tructuras respectivas:

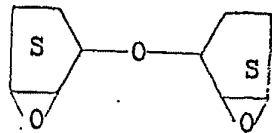
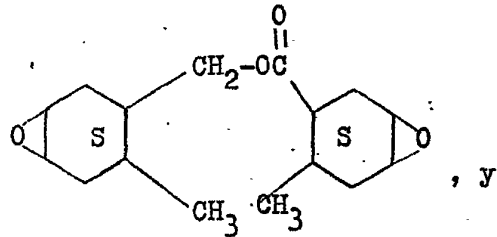
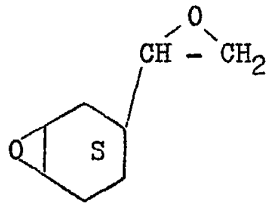




1

5

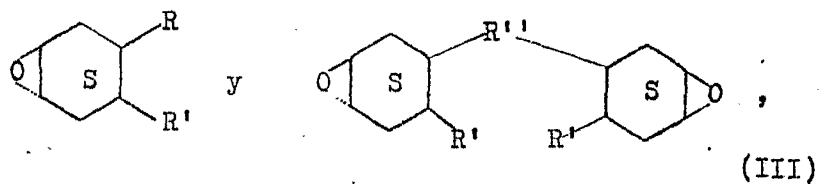
10



15

Una característica de muchos de los epóxidos cicloalifáticos no éter glicidílico es la posición del grupo o grupos epoxi en una estructura cíclica en lugar de en una cadena lateral alifática. Generalmente, el epóxido cicloalifático particularmente útil en esta invención tendrá la fórmula química estructural seleccionada entre el grupo formado por:

20



25

donde S es una estructura cíclica saturada, R está seleccionado entre el grupo formado por CHOCH_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CHOCH}_2$ y $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2$, donde $n = 1$ a 5 , R' está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y bencilo y R'' está seleccionado entre el grupo formado por radicales CH_2OOC , y $\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}$.

30

Otros tipos de epóxidos útiles en esta invención son las resinas epoxidadas derivadas de grupos ácidos en una reac-



1 haciendo referencia a su peso equivalente epoxi, que se de-
fine como el peso molecular medio de la resina particular
dividido por el número medio de radicales epoxi por molécu-
la. En esta invención, los epóxidos de bisfenol A y bisfe-
5 nol F sólidos adecuados tendrán un peso equivalente epoxi
preferido comprendido aproximadamente entre 350 y 1500; los
epóxidos de bisfenol A y bisfenol F líquidos adecuados ten-
drán un peso equivalente epoxi preferido de alrededor de
150 a 250; las resinas de epoxi-novolac adecuadas son sólidas
10 y tendrán un peso equivalente epoxi preferido de 100 a
500 aproximadamente; los epóxidos cicloalifáticos sólidos
adecuados tendrán un peso equivalente epoxi preferido de 350
a 1000 aproximadamente; los epóxidos cicloalifáticos líqui-
dos adecuados tendrán un peso equivalente epoxi preferido de
15 50 a 400 aproximadamente; los epóxidos de éster glicídico
sólidos adecuados tendrán un peso equivalente epoxi preferi-
do de 250 a 1000 aproximadamente y los epóxidos de éster gli-
cídico líquidos adecuados tendrán un peso equivalente epo-
xi preferido de 150 a 350 aproximadamente.

20 El sistema epóxido debe ser una mezcla de epóxido lí-
quido con un epóxido sólido o semisólido. Un epóxido total-
mente sólido o un epóxido totalmente semisólido no forman
una cinta aislante de mica flexible y un epóxido totalmente
líquido no forma una cinta aislante de mica no pegajosa. La
25 relación ponderal preferida de epóxido sólido (o semisólido)
a epóxido líquido es de 60:40 a 95:5 aproximadamente.

30 El sistema de resina epóxida debe mezclarse con un sis-
tema disolvente doble. El sistema disolvente doble está cons-
tituido por una mezcla de una cetona más un co-disolvente
hidrocarbonado aromático seleccionado entre el grupo formado



1 por benceno y areno y sus mezclas. La cetona tiene de 3 a 6
átomos de carbono en total en la molécula. Son cetonas
especialmente útiles la acetona, la metiletiletetona y la me-
5 tilisobutilcetona. El areno está seleccionado entre el grupo
formado por tolueno, etilbenceno, xileno y sus mezclas. Sin
el componente bencénico o arénico, sería difícil que el epó-
xido pasara a solución y el epóxido en la cinta de mica for-
maría burbujas al evaporarse el disolvente, con formación de
10 huecos. Sin el componente cetónico, las partículas de mica
presentarían malas características de mojado con la consi-
guiente mala penetración de la resina que produciría huecos
y un mal contacto entre la mica y el organo-titanato.

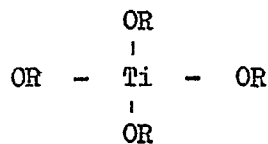
15 Las cetonas o arenos con pesos moleculares superiores
a los antes descritos presentan problemas de evaporación del
disolvente sin catalizar el sistema resinoso, es decir, la
separación del disolvente requeriría temperaturas de unos
175°C que activarían al catalizador e iniciarían la polime-
rización de la resina. La relación ponderal preferida de ce-
20 tona a benceno y/o areno es alrededor de 70:30 a 30:70. Este
intervalo proporciona la mejor solubilidad para todos los
componentes, unas características óptimas de volatilidad pa-
ra la evaporación del disolvente, y buen mojado y saturación
de la mica por la resina en la cinta aislante.

25 El contenido en disolvente de la solución impregnante
de resina polimerizable debe estar comprendido dentro de una
relación ponderal de epóxidos totales a disolvente doble to-
tal de aproximadamente 85:15 a 30:70, es decir, un contenido
en disolvente comprendido aproximadamente entre 15 y 70 %
30 del peso de la mezcla de epóxido-disolvente, calculado sobre
el peso total de disolvente más epóxido sólido y líquido.



1 Por encima del 10 % de disolvente no se impregna en la mica
 una cantidad suficiente de epóxido, produciendo la forma-
 ción de huecos. Por debajo de un 15 % de disolvente , la com-
 posición resultará demasiado viscosa y dará lugar a una mala
 5 penetración del impregnante, a una distribución irregular de
 la resina a través de la mica y a un mal contacto entre la
 mica y el organo-titanato. La viscosidad de la solución im-
 pregnante de resina polimerizable debe estar comprendida
 aproximadamente entre 25 y 200 cp pero preferiblemente entre
 10 unos 40 y 100 cp, a 25°C. Operando dentro de estos límites,
 se garantiza una saturación completa de la cinta por la resi-
 na, es decir, alrededor del 20 al 40 % de la cinta estará
 constituido por epóxido, calculado sobre el peso de epóxido,
 soporte y mica.

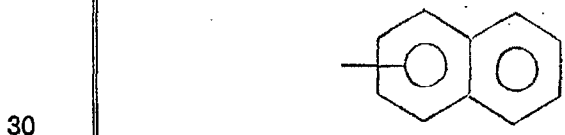
15 El catalizador es un organo-titanato, $Ti(OR)_4$, de la
 siguiente fórmula química estructural general:



20 donde cada grupo R está seleccionado independientemente en-
 tre el grupo formado por grupos alquilo de 1 a 10 átomos de
 carbono aproximadamente; grupos arilo como fenilo, es decir

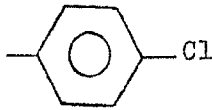


naftilo, es decir

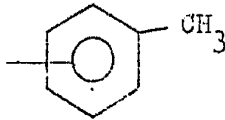




1 grupos arilo sustituidos con Cl, Br o NO₂ tales como



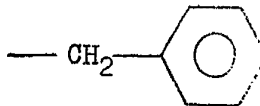
5 donde los sustituyentes seleccionados entre Cl, Br y NO₂ sustituyen a los hidrógenos en la estructura cíclica; grupos aralquilo como



10

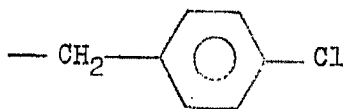
donde el sustituyente alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente; grupos alcarilo, como bencilo, es decir

15



donde el sustituyente alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente; grupos alcarilo sustituidos con Cl, Br o NO₂ tales como

20



25

donde los sustituyentes seleccionados entre Cl, Br y NO₂ sustituyen a átomos de hidrógeno en la estructura cíclica y el sustituyente alquilo contiene alrededor de 1 a 10 átomos de carbono; grupos cicloalquil(alquilenos) seleccionados entre grupos ciclopentano, grupos ciclopenteno, grupos ciclopentadieno, grupos ciclohexano, grupos ciclohexeno y grupos ciclohexadieno. Más de 10 átomos de carbono en el grupo alquilo conduce a insolubilidad en la resina epóxida.

30



1 El catalizador debe ser completamente soluble en la
composición de manera que no se separe de la solución y deje
porciones de la cinta de mica sub-curadas después de la
cocción final. En este aspecto, el sistema disolvente antes
5 descrito es crítico. Es esencial que los compuestos de orga-
no-titanato sean agregados como última etapa a la solución
de la resina epóxida en el disolvente doble; de otro modo
pueden aparecer problemas de solubilidad y separación así co-
mo de gelificación. Si el organo-titanato se agrega directa-
10 mente a las resinas epóxidas, puede producirse una gelifica-
ción parcial instantánea. Si se agrega a temperaturas supe-
riores a unos 35°C, también puede producirse la gelificación
parcial.

15 Son ejemplos de organo-titanatos adecuados el titanato
de tetrabutilo, titanato de tetra-2-etilhexilo, titanato de
tetrabencilo, titanato de tetra-naftilo, titanato de tetrafe-
nilo, titanato de tetra-2-bencilfenilo, titanato de tetra-
clorofenilo, titanato de tetraclorobencilo, titanato de te-
traciclopentano, etc. Los catalizadores preferidos son los
20 titanatos de alquilo, especialmente el titanato de tetrabu-
tilo (TTB) y el titanato de tetra-2-etilhexilo, porque son
fácilmente asequibles y son muy solubles en la solución de
resina en el disolvente doble.

25 El catalizador de esta invención, cuando se pone en
contacto con la mica, actúa como catalizador latente, es de-
cir, no comienza a polimerizar la resina a temperaturas de
hasta unos 40°C pero la cura rápidamente a temperaturas ele-
vadas de la resina, del orden de 140°C y más, incluso cuando
se utiliza en pequeñas cantidades. Se requiere el efecto de
30 un catalizador latente porque la cinta de mica impregnada



JUN 1960

1 debe ser sometida a una operación de separación evaporativa
del disolvente durante un corto período de tiempo, a unas
temperaturas de la cinta y de la resina comprendidas aproxi-
madamente entre 65° y 125°C, sin que se produzca un curado
5 sustancial de la resina epóxida. Si la cantidad de organo-
titanato disperso no es suficiente para saturar las partícu-
las y capas de mica, no se inicia el efecto catalítico la-
tente y el epóxido comenzará a gelificar a temperaturas su-
periores a unos 25°C.

10 Es esencial que no se utilice ningún anhídrido, amina,
fenol o amida como agente de curado en este sistema ya que
de hacerlo así la composición comenzaría a curar durante la
evaporación del disolvente, reduciendo la duración útil en
almacenamiento del aislamiento. El uso de los organo-titana-
15 tos antes descritos permite sustituir por completo al agente
de curado habitual a base de amina o ácido/anhídrido poli-
carboxílico, con una reducción sustancial de costes y mejora
de las propiedades eléctricas y de almacenamiento.

20 Los organo-titanatos, después de impregnar y ponerse
en contacto con la mica, no inician sustancialmente la geli-
ficación de la resina epóxida durante el período de evapora-
ción del disolvente, que no debe durar más de 10 minutos a
unas temperaturas de la cinta y de la resina no superiores
a unos 125°C. Después de que el disolvente se ha evaporado,
25 el epóxido se encuentra en un estado graduado B, fusible,
sólido pero no curado, es decir, seco al tacto, no pegajoso,
que contiene hasta alrededor del 5 % en peso de disolvente,
es decir, alrededor de 95 a 99 % en peso de sólidos y es
capaz de fundirse por calefacción para formar un material
30 infusible totalmente curado.



JUN 22 1978

1 Se cree que una gran parte de los organo-titanatos dis-
tribuidos uniformemente y que prácticamente no han reacciona-
do con la mezcla epóxida, forman un complejo latente y efec-
tivamente estable con la mica en contacto que evita la poli-
5 merización del epóxido hasta que se alcanzan unas temperatu-
ras de la resina de unos 140°C. Aproximadamente a esta tempe-
ratura, la descomposición o disociación de estos complejos
da lugar a especies reactivas que son capaces de provocar rá-
pidamente la polimerización de los grupos epoxi.

10 Aunque el solicitante no desea quedar ligado por nin-
guna teoría particular, creemos que una porción sustancial
del organo-titanato, entre alrededor del 40 y el 90 % del pe-
so presente en la mezcla, dependiendo del tipo de mica y de
su tamaño de partícula, forma complejos con la mica en con-
15 tacto antes o durante la operación de evaporación del disol-
vente. Se cree que alrededor de la mitad del organo-titanato
que forma un catalizador latente con la mica lo hace así du-
rante la impregnación mientras que el resto forma el comple-
jo durante la separación del disolvente, a medida que aumen-
20 ta la concentración y por lo tanto el contacto íntimo con el
organo-titanato. Químicamente, las micas naturales son sili-
catos complejos de aluminio con potasio, magnesio, hierro,
sodio, litio y trazas de otros elementos. Las micas más fre-
cuentemente utilizadas en aislantes son las del tipo de
25 moscovita $H_2KAl_3(SiO_4)_3$ y de la flogopita $H_2KM_3Al(SiO_4)_3$.

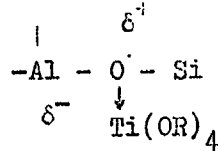
30 Parece posible que los organo-titanatos que están cer-
ca o son arrastrados al silicato de aluminio alcalino formen
complejos o aductos en los centros básicos de la estructura
de mica. Con la moscovita, que es el dieléctrico de mica más
comúnmente utilizado, estos centros básicos probablemente se

22 JUN 1953



1 encuentran en la unión covalente-Al-O-Si-. Así, la unión entre un organo-titanato, como el titanato de tetrabutilo, y la mica moscovita puede tener lugar como se indica a continuación:

5



10

Aquí el átomo donador de electrones es el oxígeno y - + significan la polarización probable entre los dos elementos. Estas estructuras no están totalmente establecidas o comprendidas y no deben considerarse limitativas sino que se indican como una posible explicación de los hechos observados. Estos aductos se formarían a temperaturas de hasta unos 140°C y se disocian calentando por encima de unos 1400C.

15

Cuando no hay mica presente para interaccionar químicamente y formar complejos catalizadores latentes con los organo-titanatos, la resina epóxica no presenta una larga duración en almacenamiento, es decir, la resina se vuelve rígida al cabo de unos 5-7 días a la temperatura ambiente. Otros materiales distintos de la mica, por ejemplo celulosa, papel, lino, poliéster, algodón, lynn y polietileno no parecen formar estos complejos con el organo-titanato.

20

25

Se ha encontrado que estos organo-titanatos particulares son catalizadores muy seguros, no exotérmicos. Permiten el almacenamiento del aislante de mica impregnada durante 6 a 12 meses o más a 25°C, sin pérdida apreciable de la flexibilidad y aumento de la rigidez. Pueden polimerizar a la resina epóxida en la cinta de mica sin un aumento significativo de temperatura durante el curado. El enlace covalente de estos compuestos de organo-titanato asegura que ningún fragmento

30



1978

1 iónico es comunicado por ellos al aislante de mica curada que afectaría perjudicialmente a las propiedades eléctricas.

5 La cantidad de organo-titanato utilizada debe ser soluble en el sistema epóxido-disolvente pero efectiva para curar a la lámina de níquel impregnada durante la operación final de curado-calefacción después de evaporar el disolvente. La cantidad de organo-titanato utilizada también depende de la combinación de epóxidos empleada. Para los epóxidos de bisfenol y las resinas de epoxi-novolac y sus mezclas, puede
10 utilizarse alrededor de 1 a 15 partes de organo-titanato por 100 partes de éter diglicídílico de bisfenol A, bisfenol F o resina de epoxi-novolac (sólido + líquido), preferiblemente de 5 a 10 partes por 100 partes de resina total. Para los
15 epóxidos cicloalifáticos y los epóxidos de éster glicídílico y sus mezclas, puede utilizarse alrededor de 0,01 a 1 parte de organo-titanato por 100 partes de resina (sólido + líquido), preferiblemente de 0,25 a 0,75 partes por 100 partes de resina total. Cuando se utiliza una combinación de
20 bisfenol o novolac con un sistema de resina de éster cicloalifático o glicídílico, puede utilizarse alrededor de 1 a 5 partes de organo-titanato por 100 partes de resina (sólido + líquido), preferiblemente alrededor de 1,5 a 3 partes por 100 partes de resina, es decir, por ejemplo, si se emplea un epoxi-novolac sólido con un epóxido de éster glicídílico líquido o un epóxido de éster glicídílico sólido con
25 un epóxido de bisfenol líquido, puede utilizarse alrededor de 1 a 5 partes de organo-titanato.

30 El uso de cantidades superiores a las establecidas de organo-titanato proporciona demasiado catalizador en la mezcla y da lugar a una mala duración en almacenamiento del ais-



1 lante de mica impregnada. El uso de cantidades inferiores a
las establecidas de organo-titanato no proporciona cataliza-
dor suficiente para polimerizar efectivamente al epoxido,
dando lugar a malos tiempos de gelificacion y a un curado
5 lento de la resina epoxida en el aislante de mica.

En el método de esta invención: (1) el epoxido sólido se mezcla con el epoxido líquido y el sistema disolvente do-
ble y después (2) se agrega lentamente y agitando el catali-
zador de organo-titanato a la solución de epoxido, a tempe-
10 raturas de hasta unos 35°C, para formar una mezcla homogénea.
(3) la mezcla de epoxido en solución se aplica a un substrato
aislante que contiene lámina de mica en forma de papel,
papel en laminillas integradas, laminillas o grandes hojas,
por cualquier medio adecuado tal como a brocha, inmersión,
15 pulverización, etc., (4) el aislante de lámina de mica con-
teniendo la solución aplicada en contacto se calienta a una
temperatura y durante un tiempo adecuados, generalmente al-
rededor de 1 a 10 minutos a una temperatura de la lámina de
mica y de la resina comprendida aproximadamente entre 65° y
20 125°C, es decir, a una temperatura de la estufa comprendida
aproximadamente entre 85° y 150°C para expulsar eficazmente
o evaporar prácticamente la totalidad del disolvente. Por lo
menos alrededor del 95 % en peso del disolvente presente en
la solución debe ser evaporado para formar el epoxido gra-
25 duado B con un contenido en sólidos de alrededor del 95 al
99 % en este momento, de manera que durante el curado final
del aislante la separación de disolvente sea mínima.

Se cree que en las etapas (3) y (4) se produce un gra-
do suficiente de interacción química entre la mica y el orga-
30 no-titanato por formación de complejo, permitiendo que el



JUL 1970

1 disolvente se evapore sin que se produzca un curado completo
a unas temperaturas de la cinta de hasta unos 125°C. En la
etapa (4), aunque la temperatura de la estufa puede ser al-
rededor de 150°C, las temperaturas de la cinta de mica y de
5 la resina son alrededor de 125°C como máximo, debido al efec-
to refrigerante de la evaporación del disolvente y debido a
que el aislante de mica solamente permanece en la estufa du-
rante un corto periodo de tiempo.

10 Finalmente el aislante se enfría a la temperatura am-
biente, en cuyo momento es flexible, no pegajoso y puede ser
arrollado en un carrete recogedor sin bloqueo o adherencias
y almacenado durante hasta 1 año sin pérdida de la flexibili-
dad ni de las propiedades de no pegajosidad. Después puede
ser aplicado, a mano o utilizando máquinas comerciales de
15 arrollamiento de bobinas, a bobinas y a otros conductores
eléctricos metálicos tales como un pre-preg curable que no
requiere la impregnación con resina a vacío. Después de la
evaporación, el epóxido es un sólido fusible, seco, no cura-
do, en el estado escalonado B no pegajoso, que contiene has-
ta alrededor del 5 % en peso de residuo disuelto, calculado
20 sobre el peso de epóxido, mica, disolvente y catalizador.
El epóxido en la lámina de mica es susceptible de ser curado
totalmente, en general a una temperatura de la resina de
140°C como mínimo, durante 2 a 24 horas, para separar el di-
25 solvente residual y formar una resina infusible, por polimeri-
zación catalítica completa con el organo-titanato. Durante el
curado, las temperaturas de la mica y de la resina alcanzan
en breve tiempo los valores de las temperaturas de la estufa
o prensa.

30 Refiriéndonos a la Figura 1 de los dibujos, que es una



1 perspectiva fragmentaria, la bobina 10, mostrada como una
tira conductora individual de cobre o aluminio por ejemplo,
se arrolla con una capa superpuesta de cinta de mica 12 im-
pregnada de resina epóxida con catalizador latente. La cinta
5 12 está constituida por una capa micácea tal como papel de
mica, grandes hojas de mica, laminillas de mica o, preferi-
blemente, papel de laminillas integradas 14 y generalmente
una lámina de soporte 16. La cinta puede ser aplicada semi-
solapada, extremo con extremo o de cualquier otra forma. So-
10 bre la cinta 12 pueden aplicarse una o más capas adicionales
18 de cinta de mica, similar a la cinta 12. Para comunicar
mayor resistencia a la abrasión y garantizar un aislamiento
mayor, puede aplicarse a la bobina una envoltura externa de
cinta de un material fibroso tenaz, tal como fibra de vidrio
15 o similar.

La cinta de mica para el aislamiento de bobinas de
acuerdo con esta invención puede ser preparada a partir de
un material de soporte laminar sobre el que se dispone una
capa de mica en forma de papel o laminillas integradas,
20 laminillas, hojas o papel de mica de tamaño de partícula muy
fino. La lámina de soporte y la mica se ponen en contacto
con el impregnante resinoso líquido. No se necesita ningún
ligante epóxido para mantener unidos la mica y el soporte.
Este aislante de mica se encuentra preferiblemente en forma
25 de cinta de una anchura del orden de 0,5 a 2 pulgadas
(12,7 a 50,8 mm), aunque puede prepararse un aislante lami-
nar de cualquier otra anchura. En una operación continua, la
solución epóxida puede ser aplicada al material de mica so-
bre una cinta continua que pone en contacto el material de
30 mica con el material de soporte móvil y produce una unión



300 370

1 adhesiva entre la mica y el soporte, seguido de evaporación instantánea del disolvente por paso a través de un elemento de calefacción.

5 Para la construcción de máquinas eléctricas, la lámina de soporte de la mica puede estar constituida por papel de celulosa, géneros de algodón o lino, papel de amianto, tela de vidrio tejida o fibras de vidrio, láminas o tejidos preparados a partir de resinas sintéticas como nylon, polietileno y resinas de tereftalato de polietileno lineal o láminas de papel de mica adicionales. Se han empleado con éxito 10 láminas de soporte con un espesor de aproximadamente 1 mil (0,001 pulgadas ó 0,0025 cm), a la que se ha aplicado una capa de un espesor de 3 a 10 mils (0,0075 a 0,0250 cm) de mica.

15 Las laminillas de mica son generalmente cuadrados de alrededor de 1/16 a 3/4 pulgadas (1,58 a 19,0 mm) mientras que las hojas de mica son generalmente cuadrados de alrededor de 3/4 a 3 pulgadas (19,0 a 76,1 mm). El papel de laminillas integradas de mica está constituido por partículas 20 de mica compactadas de alrededor de 1/32 a 1/2 pulgadas (0,79 a 12,7 mm) de lado y el papel de mica fino está formado por partículas de mica compactadas de alrededor de 1/64 a 1/16 pulgadas (0,39 a 1,58 mm) de lado. Generalmente, cuanto más finas son las partículas de mica mayor es la interacción con el organo-titanato.

25 La cinta de mica se impregna con las composiciones resinosas líquidas, polimerizables, completamente reactivas, de esta invención de manera que se produzca una saturación completa entre las capas de mica. Después de la impregnación, 30 el disolvente se evapora y la cinta pre-preg hte es almacena-



1 da o arrollada alrededor de la bobina o de otro conductor.
La bobina aislada, después de arrollada, se expone a la
acción del calor y de la presión, para formar un aislante
térmicamente estable, tenaz y curado. No se necesita ninguna
5 operación de impregnación a vacío.

Las bobinas aisladas con la envoltura de mica impreg-
nada de esta invención se introducen en una prensa calien-
te en la que las porciones de ranura son sometidas a la
acción del calor y de la presión durante un determinado pe-
10 riodo de tiempo para curar la composición resinosa en las
porciones de ranura. Las porciones terminales de los arrolla-
mientos quedan sustancialmente sin curar. Esta operación
de prensado en caliente produce una bobina con una porción
de ranura del tamaño exacto requerido para la máquina eléc-
15 trica y puede ser montada en las ranuras de la máquina eléc-
trica rápidamente flexionando las porciones terminales.

Un tipo de una bobina 20 completa cerrada que puede
ser preparada de acuerdo con esta invención es el ilustrado
en el plano de la Figura 2. La bobina completa comprende
20 una porción terminal constituida por una tangente 22, un
circuito conector 24 y otra tangente 26 con conductores des-
nudos 28 que se extienden desde allí. Las porciones de ranu-
ra rectas 30 y 32 de la bobina, que han sido prensadas en ca-
25 liente para curar la resina y darles un tamaño y una forma
predeterminados, se conectan a las tangentes 22 y 26, res-
pectivamente. Estas porciones de ranura están conectadas a
otras tangentes 34 y 36 conectadas a través de otro circuito
38.

30 Las bobinas llenas completas preparadas como se ha des-
crito aquí, con porciones de ranura curadas y porciones ter-



1968 376

1 minales no curadas, se colocan dentro de las ranuras del
estator o rotor de una máquina eléctrica y los arrollamien-
tos terminales se arrollan y se atan entre sí. Después se
suelde... los conductores no aislados o se conectan de alguna
5 otra forma entre sí o al conmutador. A continuación toda la
máquina se introduce en una estufa y se calienta a la tem-
peratura necesaria para curar la composición completamente
reactiva aplicada a las porciones terminales.

10 La invención será ilustrada ahora mediante los siguientes
ejemplos:

EJEMPLO 1

15 Se prepara una formulación de resina que contiene una
mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de un epóxido ciclo-
alifático sólido no éter glicidílico del tipo de ciclohexeno
sustituído, con un peso equivalente epoxi de aproximadamente
370-425 y un punto de ablandamiento de 85-113°C (vendida co-
mercialmente por Union Carbide bajo el nombre comercial de
ERRA-4211), 25 g de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-
20 3,4-epoxiciclohexano, un epóxido cicloalifático no éter gli-
cidílico, líquido, con un peso equivalente epoxi de 133 apro-
ximadamente y una viscosidad a 25°C de 350-450 cp (vendido
comercialmente por Union Carbide bajo el nombre de ERL-4221),
50 g del disolvente metiletilcetona y 50 g del disolvente
tolueno. Así se obtiene una relación ponderal de epóxido só-
25 lido a epóxido líquido de 75:25; una relación de cetona a
areno de 50:50 y un contenido en disolvente del 50 % sobre
el peso de la resina epóxida total, es decir, 100 g de disol-
vente por 100 g de resina sólida y líquida epóxida total.

30 A esta formulación de resina se añaden lentamente con
agitación 0,5 g de titanato de tetrabutilo líquido como ca-



1 talizador, a unos 25°C. Así se proporcionan 0,5 partes de
organo-titanato por cada 100 partes de resina total (sólida + líquida). Se disuelven todos los componentes y la composición es homogénea. Es importante agregar el organo-titanato al sistema de epóxido-disolvente ya que de otra forma el organo-titanato se separaría y la composición impregnante no sería homogénea. La viscosidad de la composición impregnante es alrededor de 50 a 60 cp a 25°C.

5 Utilizando tejido de vidrio del tipo 108 como material de soporte, se adhieren unas tiras de vidrio de 4 x 4" (101,6 x 101,6 mm) a un papel de mica de laminillas integradas, aplicando a brocha la composición impregnante homogénea resinosa antes descrita sobre la mica, a través del tejido de vidrio. Se observa que la composición moja fácilmente a la mica y se distribuye uniformemente entre las partículas y las capas de mica, impregnando sin formación de ningún hueco. La mica se encuentra en forma de papel de laminillas integradas de mica de alrededor de 0,005 pulgadas (0,127 mm de espesor) y está constituida por laminillas compactadas de aproximadamente 1/16 a 1/2 pulgadas (1,58 a 12,7 mm) de lado.

15 Después los disolventes son separados sustancialmente, es decir, se separa alrededor del 98 % de su cantidad inicial, introduciendo las tiras de mica impregnadas en una estufa con corriente de aire, durante 6 minutos, a una temperatura de la estufa de 100°C. La temperatura real de las tiras de lámina de mica y de resina debe ser próxima a 100°C, ya que la evaporación del disolvente enfría las tiras. Las muestras de epóxido-organo-titanato-mica-vidrio contienen alrededor del 30 % en peso de resina epóxida catalizada más disolvente residual, como se determina por medida del peso



1

5

10

15

20

25

30

inicial y del peso final después de la evaporación.

Después de evaporar el disolvente, se encuentra que las tiras pre-preg están exentas de ampollas, son flexibles, es decir, las tiras pueden ser arrolladas alrededor de un mandril de 1/2 pulgadas (12,7 mm) sin que se arruguen ni se cuarteen y están exentas de pegajosidad, es decir, las tiras pueden ser colocadas unas sobre otras sin que se adhieran o bloqueen. El epóxido es solamente de grado B y no está completamente curado. Aparentemente el organo-titanato interacciona con la mica para proporcionar un efecto catalítico latente de manera que el epóxido no cura completamente.

Otras muestras de la composición no impregnadas en la lámina de mica sino dejadas en la vasija comienzan a gelificar a 25°C y cuando se introducen en una estufa curan completamente a una temperatura de la estufa de alrededor de 150°C.

Después se preparan combinaciones con estas tiras de mica para las medidas del factor de disipación ($100 \tan \delta$) y de la constante dieléctrica (ϵ') (ASTM designación D150-65T). Esto se hace apilando 4 piezas de tira de mica impregnada una sobre otra y curándolas entre placas metálicas en una prensa durante 16 horas a 150°C y 0,50 psi (0,035 kg/cm²) para formar una combinación. Aquí la temperatura de las tiras y de la resina debe ser de 150°C al cabo de unos 15 minutos. El espesor del combinado estratificado resultante es alrededor de 0,026 a 0,028 pulgadas (0,66 a 0,71 mm). Los voltajes de ruptura se midieron sobre los combinados a 25°C bajo un aceite hidrocarbonado, utilizando un aumento del voltaje de 1 KV/segundo. Los resultados se encuentran en la Tabla I.



JUN 1976

1

TABLA I

Propiedades eléctricas a 150°C y 60 Hz

Muestra	Factor de disipación (100 x tang δ)	Constante dieléctrica	Voltaje de perforación a 25°C
5 (s) y (l) cicloalifático + 0,5 partes por ciento de TBT	4,0 %	3,6	538 voltios/mil (21.500 voltios/mm)

10

Unos valores del factor de disipación inferiores a alrededor del 10,0 % a 150°C y unos valores del voltaje de perforación superiores a 200 voltios/mil (8000 voltios/mm) se consideran excelentes para los combinados de resina curada-laminillas de mica integradas de 25 a 30 mils (0,63 a 0,76 mm) para las aplicaciones de aislamiento a alto voltaje.

15

Utilizando tejido de vidrio del tipo 108 como material de soporte, se prepara una cinta de mica de 3/4 pulgadas (19,0 mm) de anchura y un aislante arrollable de mica de 12 pulgadas (305 mm) de anchura, utilizando el impregnante y el método antes descritos. El aislante arrollable se utiliza como aislante de tres capas sobre las porciones de ranura rectas de las dos bobinas arrolladas a mano de 2300 voltios para motores pequeños. La cinta se utiliza como aislante de tres capas sobre los extremos tangenciales de las bobinas. Los datos experimentales dan unos valores promedios del factor de disipación a 150°C (100 x tang δ) de 3,9 % y 5,3 % cuando el voltaje aplicado es de 2000 voltios y de 3,5 % y 4,8 % cuando el voltaje aplicado es de 1500 voltios mientras que se consideran excelentes unos valores inferiores al 20 % para los aislantes con soporte de laminillas de mica impregnados sobre bobinas de bajo voltaje bajo una tensión de voltaje. De especial importancia comercial es el he-

20

25

30



Jun. 1978

1 cho de que se elimina la habitual operación de impregnación
a vacío con magníficos resultados utilizando el pre-preg.
Sin embargo, es esencial que la operación de evaporación del
disolvente elimine por lo menos el 95 % del disolvente.

5 Unos trozos de la cinta aislante impregnada con epóxi-
do y catalizada latentemente se almacena a 25°C durante
1 año sin pérdida observable de la flexibilidad y todavía
pueden ser utilizados al cabo de ese periodo de tiempo para
el arrollamiento de bobinas. Se ha encontrado que la resis-
10 tencia a la tracción de las cintas pre-preg es adecuada para
las máquinas comerciales automáticas de arrollamiento de bo-
binas. Cuando este mismo impregnante se impregna sobre teji-
do de algodón sin mica, resulta curado y rígido después de
evaporar el disolvente durante 6 minutos a una temperatura
15 de la estufa de 150°C.

Otras combinaciones de cetona-benceno o areno, como
las anteriormente descritas, proporcionan un sistema disol-
vente eficaz; análogamente, pueden ser catalizadores efica-
ces otros catalizadores de organo-titanato tales como, por
20 ejemplo, los que contienen grupos arilo, alcarilo y aralqui-
lo, siendo agregados estos ingredientes de forma similar a
la descrita anteriormente para sus contrapartidas.

EJEMPLO 2

25 Se prepara una formulación de resina que contiene una
mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de una resina sóli-
da de éster glicidílico, con una estructura similar a la fór-
mula (IV) anterior, donde R' es un grupo cicloalquileno sa-
turado de 6 átomos de carbono, con un peso equivalente epoxi
de alrededor de 440 y un punto de fusión de 95°C, 25 g de
30 una resina líquida de éster glicidílico con una fórmula es-



1 tructural similar a la del éster alcidílico sólido pero con
un peso equivalente epoxi de alrededor de 152 y una viscosi-
dad a 25°C de 230 cp (vendida comercialmente por Celanese
bajo los nombres comerciales respectivos GLY-CEL C-295 y
5 GLY-CEL C-200), 50 g del disolvente metiletilcetona y 50 g
del disolvente tolueno. Así se obtiene una relación ponderal
de epóxido sólido a epóxido líquido de 75:25, una relación
de cetona a areno de 50:50 y un contenido en disolvente del
50 %.

10 A esta formulación de resina se añaden lentamente y
agitando 0,50 g de titanato de tetrabutilo líquido como ca-
talizador, a unos 25°C. Esto proporciona 0,50 partes de orga-
no-titanato por 100 partes de resina total. La viscosidad de
la composición impregnante es alrededor de 50 a 60 cp a 25°C.
15 Todos los componentes se disuelven y la composición es homo-
génea.

Utilizando el mismo tejido de vidrio y mica, se prepara-
ran unas tiras de mica de 4 x 4 pulgadas (101,6 x 101,6 mm)
y se separa el disolvente como en el Ejemplo 1. La composi-
20 ción moja fácilmente a la mica y se distribuye uniformemente
sin formación de ningún hueco. Las tiras contienen alrededor
del 29 % en peso de resina epóxida catalizada más disolvente
residual. Después de eliminar el disolvente, se encuentra
que las tiras pre-preg están exentas de burbujas, son flexi-
25 bles y no son pegajosas. Unas muestras de estas tiras aislan-
tes impregnadas de epóxido con catalizador latente se almace-
nan a 25°C durante 1 año sin pérdida observable de la flexi-
bilidad.

30 Después se preparan unos combinados utilizando 4 pie-
zas de cada muestra, empleando el método y el ciclo de cura-



JUN. 1976

1 do a presión descrito en el Ejemplo 1 para formar combinados
de 0,026 pulgadas (0,66 mm) de espesor. Los resultados de
las medidas eléctricas se encuentran en la siguiente Tabla
II.

5

TABLA II

Propiedades eléctricas a 150°C
y 60 Hz

<u>Muestra</u>	<u>Factor de di- sipación (100 x tangδ)</u>	<u>Constante die- léctrica</u>	<u>Voltaje de perforación a 25°C</u>
10 éster glicidí- lico (s) y (I) + 0,5 partes por ciento de TBT	5,5 %	3,5	458 voltios/ mil (18.320 voltios/mm)

EJEMPLO 3

15 Se preparan cuatro formulaciones de resina: las mues-
tras (A) y (B) contienen una mezcla a la temperatura ambien-
te de 80 g de un éter diglicidílico sólido de bisfenol A,
con un peso equivalente epoxi de alrededor de 360-400 y un
punto de fusión de 45-55°C (vendido comercialmente por
Galanes bajo el nombre comercial de EPI-REZ 5162), 20 g
20 de un éter diglicidílico líquido de bisfenol F con un peso
equivalente epoxi de alrededor de 165 y una viscosidad a
25°C de 3400 cp (vendido comercialmente por Dow Chemical Co.
bajo el nombre comercial de XD-7818), 50 g del disolvente
metiletilcetona y 50 g del disolvente tolueno. Así se obtie-
25 ne una relación ponderal de epóxido sólido a epóxido líqui-
do de 80:20, una relación de cetona a areno de 50:50 y un
contenido en disolvente del 50 %.

30 Las muestras (C) y (D) contienen una mezcla a la tem-
peratura ambiente de 80 g del epóxido sólido EPI-REZ 5162,
20 g de un éter diglicidílico líquido de bisfenol A con un



JUN 1970

1 peso equivalente epoxi de alrededor de 172 a 176 y una viscosidad a 25°C entre 4000 y 5500 cp (vendido comercialmente por Dow Chemical Co. bajo el nombre comercial de DER 332),
5 50 g del disolvente metiletilcetona y 50 g del disolvente tolueno. Así se obtiene una relación ponderal de epóxido sólido a epóxido líquido de 80:20, una relación de cetona a areno de 50:50 y un contenido en disolvente del 50 %.

A la muestra de resina (A) se agregan 2 g de titanato de tetrabutilo líquido como catalizador; a la muestra (B) se agregan 5 g de titanato de tetrabutilo líquido como catalizador; a la muestra (C) se agregan 5 g de titanato de tetrabutilo líquido como catalizador y a la muestra (D) se agregan 10 g de titanato de tetrabutilo líquido como catalizador. Esto proporciona 2 partes, 5 partes, 5 partes y 10 partes de organo-titanato por 100 partes de resina total, respectivamente. En todos los casos el organo-titanato se agrega a las muestras de resina lentamente y agitando a unos 25°C. La viscosidad de todas las composiciones impregnantes (A) a (D) es alrededor de 60 cp a 25°C. Todos los componentes se disuelven y las composiciones son homogéneas.

Utilizando tejido de vidrio de tipo 108 como material de soporte se adhieren unas tiras de 4 x 4 pulgadas (101,5 x 101,6 mm) a un papel de las inillas integradas de mica utilizando las composiciones impregnantes (A) a (D). La aplicación, el método de evaporación y los materiales de mica utilizados son los mismos que los del Ejemplo 1. Las composiciones mojan fácilmente a la mica y se distribuyen uniformemente sin formar ningún hueco. Las muestras contienen alrededor del 30 % en peso de resina epóxida catalizada más disolvente residual. Después de evaporar el disolvente, se en-



1976

1 cuenta que las tiras pre-preg están exentas de burbujas,
 son flexibles y no son pegajosas. Unas muestras de todos es-
 tos pre-preg fueron almacenadas a 25°C durante 1 año sin
 pérdida observable de flexibilidad.

5 Después se prepararon los combinados (A) a (C) utili-
 zando 4 piezas de cada muestra para formar cada combinado,
 empleando el método y el ciclo de curado a presión descrito
 en el Ejemplo 1, para formar combinados de 0,028 pulgadas
 (0,71 mm) de espesor. Los resultados de las medidas del fac-
 10 tor de disipación y de la constante dieléctrica se encuen-
 tran en la Tabla III.

TABLA III
 Propiedades eléctricas a 150°C y 60 Hz

Muestra	Factor de disipación (100 x tang δ)	Constante die- léctrica
15 (A): bisfenol (1) y (s) + 2 partes % de TBT.	4,2 %	3,03
(B): Bisfenol (1) y (s) + 5 partes % de TBT.	5,1 %	2,84
20 (C): bisfenol (1) y (s) + 5 partes % de TBT.	6,3 %	3,03

25 Se preparan las formulaciones de resina (E) y (F): la
 muestra (E) contiene una mezcla a la temperatura ambiente
 de 85 g de un éter poliglicidílico sólido de un fenol-for-
 maldehído-novolac con un peso equivalente epoxi de alrededor
 de 160-400 y un punto de fusión de 48-58°C (vendido comer-
 cialmente por Dow Chemical Co. bajo el nombre de DEN 439),
 15 g de epóxido de bisfenol F líquido XD-7818, 50 g del di-
 solvente metiletilcetona y 50 g del disolvente tolueno. Se
 agregan lentamente y agitando 5 g de titanato de tetrabutilo
 30 líquido, a unos 25°C. La viscosidad de la composición im-



1 pregnante es alrededor de 60 cp a 25°C. Todos los componen-
tes se disuelven y la composición es homogénea.

5 La muestra (F) contiene una mezcla a la temperatura
ambiente de 70 g de epóxido de bisfenol A sólido EPI-REZ
5162, 30 g de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-
epoxiciclohexano, un epóxido cicloalifático líquido no éter
glicídico, con un peso equivalente epoxi de alrededor de
133 y una viscosidad a 25°C de 350-450 cp (vendido comercial-
mente por Union Carbide bajo el nombre de ERL-4211), 50 g
10 del disolvente metiletilcetona y 50 g del disolvente tolueno.
Se añaden lentamente y agitando 2 g de titanato de tetrabu-
tilo líquido a unos 25°C. La viscosidad de la composición
impregnante es alrededor de 50 a 60 cp a 25°C. Todos los com-
ponentes se disuelven y la composición es homogénea.

15 Utilizando el mismo tejido de vidrio y el mismo papel
de laminillas integradas de mica, se preparan unas tiras de
4 x 4 pulgadas (101,6 x 101,6 mm), empleando las composicio-
nes impregnantes (E) y (F) y el disolvente se separa como en
el Ejemplo 1. Las composiciones mojan fácilmente a la mica
20 y se distribuyen uniformemente sin formación de ningún hueco.
Después de evaporar el disolvente, las tiras contienen alre-
dedor del 30 % en peso de resina epóxida catalizada más di-
solvente residual, calculado sobre el peso del epóxido, el
soporte y la mica. Después de evaporar el disolvente de las
25 tiras pre-preg, se encuentra que están exentas de burbujas,
son flexibles y no son pegajosas. Unas muestras de estos
pre-pregs se almacenan a 25°C durante más de 6 meses sin
pérdida observable de flexibilidad.

30 Después se preparan los combinados (E) y (F) utilizan-
do 4 piezas de cada muestra para formar cada combinado, em-



JUN. 1976

1 pleando el método y el ciclo de curado a presión descritos
 en el Ejemplo 1, para formar combinados de 0,028 a 0,030
 pulgadas (0,71 a 0,76 mm) de espesor. Los resultados de las
 5 medidas y el factor de disipación y del voltaje de perfora-
 ción se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Muestra</u>	<u>Factor de disipa- ción a 150°C y 60 Hz (100 x tan δ)</u>	<u>Voltaje de perfora- ción a 25°C</u>
10 (E): novolac (s) y bisfenol (l) + 5 par- tes % de TBT.	12,0 %	464 voltios/mil (18.560 voltios/mm)
(F): bisfenol (s) y cicloalifático (l) + 2 partes % de TBT.	5,2 %	-

15 Podrían esperarse unos factores de disipación menores
 para la muestra de novolac a la temperatura de curado más
 alta, es decir a unos 175°C, ya que los epóxidos de novolac
 suelen requerir unas condiciones de curado más forzadas que
 los otros epóxidos descritos.

EJEMPLO 4

20 Como ejemplos comparativos se prepararon varias formu-
 laciones de resina y se aplicaron a substratos de papel de
 laminillas integradas de mica con soporte de tejido de vi-
 drio. Se utilizó el sistema resinoso del Ejemplo 2, conte-
 niendo una mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de éster
 glicidílico sólido GLY-CEL C-295, 25 g de éster glicidílico
 25 líquido GLY-CEL C-200 y 100 g de metiletilcetona como único
 disolvente. A esta formulación de resina se agregaron lenta-
 mente y agitando 0,5 g de titanato de tetrabutilo líquido
 a unos 25°C. La viscosidad de la formulación era alrededor
 de 60 cp a 25°C.

30 Utilizando unos cuadrados de 4 pulgadas (101,6 mm),



1 se impregnó con la formulación un dieléctrico de laminillas
de mica con soporte de tejido de vidrio del tipo 108. El di-
solvente se separó por evaporación instantánea durante 6 mi-
5 nutos a una temperatura de la estufa de 150°C. La muestra de
mica era relativamente flexible pero presentaba algunas bur-
bujas de la resina epóxida y por lo tanto formación de hue-
cos.

Se preparó un sistema de resina similar, conteniendo
una mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de GLY-CEL
10 C-295, 25 g de GLY-CEL C-200 y 100 g de tolueno como único
disolvente. A esta formulación de resina se añadieron lenta-
mente y agitando 0,5 g de titanato de tetrabutilo líquido,
a unos 25°C. La viscosidad de la formulación era alrededor
de 60 cp a 25°C.

15 Se impregnaron con la formulación unos cuadrados de
4 pulgadas (101,6 mm) de dieléctrico de laminillas de mica
con soporte de tejido de vidrio del tipo 108. Después se se-
paró el disolvente por evaporación instantánea durante 6 mi-
20 nutos a una temperatura de la estufa de 150°C. Se encontró
que las características de mojado no eran satisfactorias.
Esto dio lugar a una mala penetración de la mica incluso
para esta formulación de baja viscosidad. Se encontraron pun-
tos secos sobre el producto resultante debido a los huecos.

25 Estos dos ejemplos comparativos ponen de manifiesto
la necesidad y la criticidad de utilizar el sistema disolven-
te doble de esta invención de manera que la mica sea mojada
para facilitar la impregnación y que el disolvente pueda
evaporarse sin producir burbujas de epóxido.

30 Se preparó un sistema resinoso similar, conteniendo
una mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de GLY-CEL



1 C-295, 25 g de GLY-CEL C-200, 50 g del disolvente metiletil-
cetona y 50 g del disolvente cloruro de metileno (que no es
un areno). A esta formulación de resina se añadieron lenta-
mente y agitando 0,25 g de titanato de tetrabutilo líquido,
5 a unos 25°C. La viscosidad de la formulación era alrededor
de 60 cp a 25°C.

Se impregnaron con la formulación unos cuadrados de
4 pulgadas (101,6 x 101,5 mm) de un dieléctrico de lamini-
llas de mica con soporte de tejido de vidrio del tipo 108.
10 El disolvente se separó por evaporación instantánea durante
6 minutos a una temperatura de la estufa de 150°C. La mues-
tra de mica era relativamente flexible pero la volatilidad
del cloruro de metileno era suficientemente alta para evi-
tar una buena penetración y saturación de la mica. Esto dio
15 lugar a la formación de puntos secos y a una mala disper-
sión de la resina a través de la mica.

Se preparó un sistema de resina similar, conteniendo
una mezcla a la temperatura ambiente de 75 g de GLY-CEL
C-295, 25 g de GLY-CEL C-200 y 100 g del disolvente n-hexano
20 (que no es un areno). A esta formulación de resina se añaden
lentamente y agitando 0,25 g de titanato de tetrabutilo lí-
quido a unos 25°C. La viscosidad de la formulación es alre-
dedor de 60 cp a 25°C pero se experimentan ciertas dificul-
tades para disolver el éster glicidílico sólido.

25 Unos cuadrados de 4 pulgadas (101,6 mm) de dieléctrico
de laminillas de mica con soporte de tejido de vidrio del
tipo 108 se impregnan con la formulación. Se separa el di-
solvente por evaporación instantánea durante 6 minutos a una
temperatura de la estufa de 150°C. La muestra de mica es re-
30 lativamente flexible pero la formulación no penetra apropia-



JUN 1974

1 damente para saturar la mica. Esto da lugar a puntos secos y a una mala dispersión de la resina a través de la mica.

5 Estos dos ejemplos comparativos ponen de manifiesto que muchos disolventes no son equivalentes a uno o a los dos disolventes utilizados en las formulaciones de esta invención.

10 El sistema del Ejemplo 3 fue modificado de forma que contuviera una mezcla a la temperatura ambiente de 100 g del éter glicidílico sólido de bisfenol A EPI-REZ 5162, 50 g del disolvente metiletilcetona y 50 g del disolvente tolueno. A esta formulación de resina se agregaron lentamente y agitando 5 g de titanato de tetrabutilo líquido a unos 25°C. La viscosidad de la formulación era alrededor de 60 cp a 25°C.

15 Se impregnaron con la formulación unos cuadrados de 4 pulgadas (101,6 mm) de un dieléctrico de laminillas de mica con soporte de tejido de vidrio del tipo 108. El disolvente se separó por evaporación instantánea durante 6 minutos a una temperatura de la estufa de 150°C. La muestra de mica resultante no era pegajosa pero era muy rígida, indicando la necesidad de un sistema epóxido sólido-líquido.

20 Se preparó un sistema de resina epóxido-anhídrido, con teniendo una mezcla a la temperatura ambiente de 100 g de ERRR-4211, un epóxido cicloalifático sólido no éter glicidílico del tipo de ciclohexeno sustituido, 50 g de anhídrido hexahidroftálico líquido y 50 g de anhídrido 1-metiltetrahidroftálico líquido como combinación de disolvente-agentes de curado. A esta formulación de epóxido-anhídrido se añadieron lentamente 0,5 g de titanato de tetrabutilo líquido a unos 25°C. La viscosidad de la formulación era alrededor de 60 cp a 25°C.

1 Se impregnaron con la formulación unos cuadrados de
4 pulgadas (101,6 mm) de dieléctrico de laminillas de mica
integradas con soporte de tejido de vidrio del tipo 108. La
muestra se secó durante 6 minutos a una temperatura de la
5 estufa de 150°C. La muestra de mica resultante no era pega-
josa pero resultó relativamente inflexible. Al cabo de unos
7 días de almacenamiento a 25°C, estaba rígida y no podía ser
arrollada alrededor de una bobina.


10 Se preparó un sistema resinoso de epóxido-amida, con-
teniendo una mezcla a la temperatura ambiente de 50 g del
epóxido de bisfenol A sólido EPI-REZ 5162, 50 g de DER 332,
epóxido de bisfenol A líquido (peso equivalente epoxi = 172-
176, viscosidad = 4000-5500 cp, vendido comercialmente por
Dow Chemical Co.), 50 g del disolvente metiletilcetona, 50 g
15 del disolvente tolueno, 5 g de titanato de tetrabutilo líqui-
do y 1 g de bencildimetilamina. La viscosidad de la formu-
lación era alrededor de 50-60 cp a 25°C.

20 Se impregnaron con la formulación unos cuadrados de
4 pulgadas (101,6 mm) de dieléctrico de laminillas integradas
de mica con soporte de tejido de vidrio. La muestra se secó
durante 6 minutos a una temperatura de la estufa de 150°C.
La muestra de mica resultante no era pegajosa pero resultaba
relativamente inflexible. Al cabo de unos 14 días de almace-
25 namiento a 25°C era rígida y frágil y no podía ser arrollada
alrededor de una bobina.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un material laminar de
mica, flexible, caracterizado por: (a) mezclar una resina

 30

1 epóxida sólida, una resina epóxida líquida, un disolvente
cetónico y un codisolvente hidrocarbonado aromático seleccio-
nado entre por lo menos un disolvente bencénico y arénico;
5 siendo la relación ponderal de epóxido sólido a epóxido lí-
quido de 60:40 a 95:5, la relación ponderal de cetona a co-
disolvente de 70:30 a 30:70 y la relación ponderal de epó-
xido total a disolvente total de 85:15 a 30:70; (b) mezclar
10 la mezcla de epóxido-disolvente con un catalizador de organo-
titanato para formar una mezcla homogénea; (c) aplicar la
mezcla catalizada homogénea de epóxido-disolvente a un ma-
terial laminar que comprende mica, de manera que el organo-
titanato se pone en contacto con la mica haciendo que el pri-
mero actue como catalizador latente y (d) separar el disol-
vente de la mezcla de epóxido-disolvente en el material la-
15 minar para formar una resina epóxida graduada B flexible,
que contiene organo-titanato como catalizador latente en con-
tacto con la mica del material laminar; siendo la cantidad
de organo-titanato añadida suficiente para curar al epóxido
en el material laminar por calentamiento.

20 2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado
porque la lámina de mica se enfría después de separar el di-
solvente y en la etapa (d) se separa por lo menos el 95 % en
peso del disolvente calentando a una temperatura del mate-
rial laminar de hasta 125°C.

25 3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, carac-
terizado porque el compuesto organo-titanato tiene la fórmula
estructural $Ti(OR)_4$, donde cada grupo R está seleccionado in-
dependientemente entre grupos alquilo de 1 a 10 átomos de
30 carbono, grupos arilo, grupos arilo sustituidos con Cl, Br
o NO_2 , grupos alcarilo donde el sustituyente alquilo contie-

1 ne alrededor de 1 a 10 átomos de carbono, grupos alcarilo
sustituídos con Cl, Br o NO₂ donde el sustituyente alquilo
contiene de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente, grupos
5 aralquilo donde el sustituyente alquilo contiene alrededor
de 1 a 10 átomos de carbono, grupos ciclopentano, grupos ci-
clopenteno, grupos ciclopentadieno, grupos ciclohexano, gru-
pos ciclohexeno y grupos ciclohexadieno, la cetona contiene
de 3 a 6 átomos de carbono en total en la molécula y el are-
no está seleccionado entre por lo menos un compuesto del
10 grupo formado por tolueno, etilbenceno y xileno; la mezcla
de la etapa (b) se realiza a temperaturas de hasta 35°C pa-
ra formar una mezcla con una viscosidad comprendida entre
25 y 200 cp a 25°C y el disolvente se separa en la etapa (d)
calentando a una temperatura del material laminar comprendi-
15 da entre 65° y 125°C, durante 1 a 10 minutos.

4. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, ca-
racterizado porque el epóxido sólido es por lo menos un miem-
bro del grupo formado por un epóxido de bisfenol y un epoxi-
novolac, el epóxido líquido es un epóxido de bisfenol y se
20 utilizan de 1 a 15 partes de organo-titanato por 100 partes
de epóxido total.

5. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, ca-
racterizado porque el epóxido sólido es por lo menos un miem-
bro del grupo formado por un epóxido cicloalifático no gli-
cidílico y un epóxido de éster glicidílico y el epóxido lí-
quido es por lo menos un epóxido cicloalifático, utilizándose
25 se de 0,001 a 1 partes de organo-titanato por 100 partes de
epóxido total.

~~30~~ 30 6. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, ca-
racterizado porque el epóxido sólido es por lo menos un miem-

1 bro del grupo formado por un epóxido cicloalifático y un
epóxido de éster glicidílico y el epóxido líquido es un epó-
xido de bisfenol, utilizándose de 1 a 5 partes de organo-
titanato por 100 partes de epóxido total.

5 7. Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, ca-
racterizado porque el epóxido sólido es por lo menos un
miembro del grupo formado por un epóxido de bisfenol y un
epóxido de novolac, el epóxido líquido es por lo menos un
10 miembro del grupo formado por un epóxido cicloalifático y
un epóxido de éster glicidílico y se emplean de 1 a 5 par-
tes de organo-titanato por 100 partes de epóxido total.

15 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN METODO DE FABRICACION DE UN MATERIAL LAMINAR DE MICA,
FLEXIBLE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y tres
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 22 Junio de 1.976

BERNARDO UNGRDA

p.p.



25

 30

22 JUN 1976

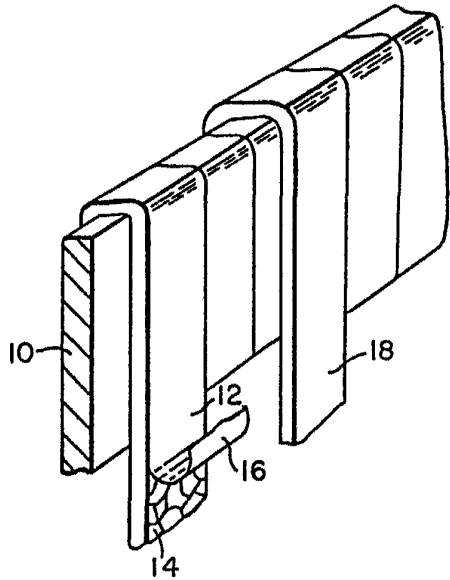


FIG. 1

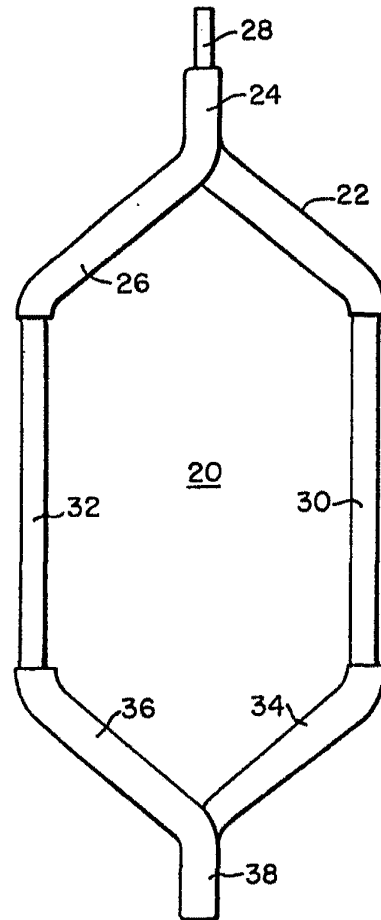


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

Madrid, 22 de Junio de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.