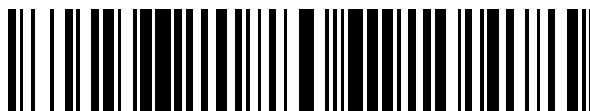


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 628**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08G 18/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2016 PCT/EP2016/076813**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2016 E 16791045 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3380539**

54 Título: **Una composición de poliuretano curable para la preparación de artículos para exteriores, y los artículos obtenidos de la misma**

30 Prioridad:

23.11.2015 WO PCT/CN2015/095284

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2021

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel , CH**

72 Inventor/es:

**BEISELE, CHRISTIAN;
CHEN, HONGYAN y
HISHIKAWA, SATORU**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 806 628 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Una composición de poliuretano curable para la preparación de artículos para exteriores, y los artículos obtenidos de la misma

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de artículos para exteriores, concretamente, sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, los artículos obtenidos mediante dicho proceso y sus usos. Los artículos para exteriores muestran buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas y pueden usarse, por ejemplo, como aislantes, casquillos, conmutadores y transformadores de instrumentos.

Las composiciones de resina epoxi se usan comúnmente para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica. Sin embargo, la mayoría de estas composiciones de resina epoxi utilizan anhídridos como agentes de curado. Debido al desarrollo del marco regulatorio para productos químicos, se espera que el uso de anhídridos en las resinas epoxi se restringirá en un futuro próximo, debido a su etiqueta R42 (sensibilizador respiratorio). Por lo tanto, algunos anhídridos ya están en la lista de candidatos SVHC (sustancias muy preocupantes) de la regulación REACH. Es probable que en algunos años estas sustancias ya no se puedan usar sin una autorización especial. Como el anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA) y el anhídrido hexahidroftálico (HHPA) son usados ampliamente como los principales agentes de curado para resinas epoxi cicloalifáticas para exteriores para aplicaciones de aislamiento eléctrico, existe una necesidad futura de soluciones alternativas que no se consideren SVHC. Como los anhídridos conocidos están etiquetados como R42 e incluso se espera que anhídridos aún desconocidos sean etiquetados como R42 por los toxicólogos, es deseable una solución que esté libre de anhídridos.

Las composiciones de poliuretano cicloalifático como se sugiere en el manual "Polyurethane" (Kunststoff Handbuch, Band 7, 3. Auflage, ISBN 3-446-16263-1, Hrsg. G. Oertel, páginas 499-501) también pueden usarse para la preparación de sistemas de aislamiento exteriores para ingeniería eléctrica. Sin embargo, tales composiciones que contienen isocianatos o prepolímeros de isocianatos y polioles contienen una cantidad considerable de isocianatos libres que también se consideran sensibilizadores respiratorios (etiqueta R42). Por lo tanto, las composiciones de poliuretano cicloalifático tampoco son una buena solución para el problema REACH. Es deseable una solución que esté libre de R42.

En la US 3941855 se sugiere una composición de PU para la preparación de artículos de aislamiento eléctrico revestidos. En esta composición se usan isocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Sin embargo, la composición divulgada contiene isocianatos libres que están etiquetados como R42.

En la US 20110281965 se sugiere una composición de PU para la preparación de artículos rígidos y resistentes a la luz. Los artículos resistentes a la luz son útiles como sustitutos del vidrio mineral para la producción de cristales de ventanas para vehículos y aeronaves, para la producción de lentes ópticas y lentes de gafas, o como compuestos de encerramiento para componentes electrónicos u optoelectrónicos. Sin embargo, el documento no menciona el uso de la composición divulgada para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión.

Por consiguiente, hay una necesidad de una composición que no esté etiquetada como R42 y que pueda usarse ventajosamente en aplicaciones de fundición o encapsulación para la fabricación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión, como aplicaciones de conmutadores o transformador, adecuadas para uso en exteriores.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de PU que sea adecuada para la preparación de artículos expuestos a condiciones exteriores, como sistemas de aislamiento para exteriores para ingeniería eléctrica de media y alta tensión. La composición estará libre de R42 y libre de SVHC, y se distinguirá por una baja captación de agua, una muy buena resistencia a la descomposición por la difusión del agua, buena resistencia a la conducción eléctrica y a la erosión y una larga vida útil (buena latencia). Otro objeto más de la presente invención es proporcionar los artículos revestidos obtenidos del proceso de encerramiento o encapsulación que muestren buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas, y puedan usarse en aplicaciones de exteriores, por ejemplo, como aislantes, casquillos, conmutadores y transformadores de instrumentos en ingeniería eléctrica de media y alta tensión.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de una mezcla de homopolímeros de isocianatos, polioles y ciertos rellenos proporciona sistemas de PU que cumplen los objetivos anteriores.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un artículo para exteriores de acuerdo con la reivindicación 1.

Debe quedar claro que el término "poliuretano (PU)", como se usa en la presente, no se limita a aquellos polímeros que incluyen solo enlaces de uretano o poliuretano. Los expertos en la técnica de preparación de

poliuretanos entienden bien que los polímeros de poliuretano también pueden incluir, por ejemplo, grupos alofanato y uretdiona, y otros enlaces además de los enlaces de uretano.

Se entiende que el término poliisocianato significa un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato. Los diisocianatos, como el diisocianato de hexametileno (HDI) o el diisocianato de isoforona (IPDI), son referidos comúnmente como poliisocianatos, ya que llevan más de un grupo isocianato.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los poliisocianatos incluyen los representados por la fórmula $Q(NCO)_n$ donde n es, por ejemplo, un número de 2-5, preferiblemente 2-3 y Q es un grupo hidrocarbonado alifático que contiene, por ejemplo, 2-12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado cicloalifático que contiene, por ejemplo, 5-18 átomos de carbono.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen, pero no están limitados a, diisocianato de etileno, 1,4-tetrametilendiisocianato, hexameten-1,6-diisocianato y 1,12-dodecano diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos cicloalifáticos incluyen, pero no están limitados a, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato y mezclas de estos isómeros; diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4 y 2,6-hexahidrotolueno y mezclas de estos isómeros, y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (MDI o HMDI hidrogenado).

El término homopolímero de un poliisocianato alifático o cicloalifático como se usa en el contexto de la presente invención significa un poliisocianato oligomérico de mayor peso molecular que se prepara a partir del poliisocianato usando reacciones de modificación adecuadas como dimerización o trimerización, por ejemplo, por formación de grupos uretdiona, isocianurato, biuret o alofanato. Un homopolímero de un poliisocianato se forma haciendo reaccionar una parte de los grupos isocianato de, por ejemplo, un diisocianato, como HDI o IPDI, para formar dímeros, trímeros o mezclas de dímeros y trímeros del diisocianato. Los homopolímeros adecuados de poliisocianatos alifáticos y los homopolímeros de poliisocianatos cicloalifáticos, y mezclas de los mismos, pueden prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se. Tales procesos se describen, por ejemplo, en la US-A-20110281965.

En una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un homopolímero de un poliisocianato alifático (a1) es un homopolímero de hexameten-1,6-diisocianato (HDI).

En una realización preferida de la presente invención, el por lo menos un homopolímero de un poliisocianato cicloalifático (a2) es un homopolímero de diisocianato de isoforona (IPDI).

Las mezclas adecuadas (A) de homopolímeros de HDI e IPDI que se usarán de acuerdo con la presente invención pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos per se, como se describe, por ejemplo, en la US-A-20110281965, o están disponibles comercialmente, por ejemplo, como DESMODUR® XP 2489 de Bayer Material Science.

Las mezclas (A) de homopolímeros de poliisocianatos alifáticos y homopolímeros de poliisocianatos cicloalifáticos pueden aplicarse de acuerdo con la presente invención, si su viscosidad permite el procesamiento de acuerdo con los métodos conocidos de fundición, encerramiento, encapsulación o una impregnación. La viscosidad adecuada está en el intervalo de 2000 a 60'000 mPa s a 23° C, preferiblemente de 8'000 a 40'000 mPa s a 23° C. Se ha descubierto que el procesamiento es posible sin la adición de solvente o diluyentes reactivos, si la viscosidad de la composición de dichos homopolímeros está en el intervalo descrito anteriormente. Sorprendentemente, los artículos para exteriores recibidos, por ejemplo, sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión, muestran buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas.

El por lo menos un poliol (B) adecuado para su uso en la presente invención incluye poliéter-poliol y poliéster-poliol. Tales poliols pueden usarse solos o en combinación adecuada como una mezcla.

El por lo menos un poliol (B) es capaz de reaccionar con el componente (A). Preferiblemente, el por lo menos un poliol (B) tiene una funcionalidad media en cuanto a grupos OH de 2,0 a 6,0. La proporción equivalente de grupos isocianato de los homopolímeros de poliisocianatos (A) a grupos hidroxil reactivos con isocianato de por lo menos un poliol (B) es, por ejemplo, de 0,5:1 a 1:0,5, preferiblemente de 1:1.

La reacción del componente (A) con un poliéster poliol como el por lo menos un poliol (B), se lleva a cabo preferiblemente manteniendo una proporción equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxil reactivos con isocianato, por ejemplo, de 0,5:1 a 1:0,5, preferiblemente de 0,7:1 a 1:0,7, especialmente de 0,9:1 a 1:0,9.

Los poliéster poliols como el por lo menos un poliol (B) son compuestos que tienen por lo menos dos, preferiblemente más de dos grupos éster, y por lo menos dos grupos hidroxil, preferiblemente más de dos grupos hidroxil por molécula.

Los poliéster polioles como el por lo menos un poliol (B) están disponibles comercialmente, o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos per se, por ejemplo por esterificación, si corresponde en presencia de un catalizador, por ejemplo un ácido, una base o un compuesto de metal de transición. La esterificación se lleva a cabo a una temperatura, por ejemplo, de 80° C a 260° C, preferiblemente, de 100° C a 230° C, hasta que el producto final muestre las propiedades deseadas, por ejemplo, el número de hidroxilos o el índice de acidez deseados. Como materiales de partida adecuados para la preparación de poliéster polioles, se tienen en cuenta, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, sus anhídridos y alcoholes alifáticos o cicloalifáticos polihídricos, preferiblemente dioles y trioles.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para preparar los poliéster polioles se seleccionan del grupo que consiste de, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido hexahidroftálico y ácido tetrahidroftálico, que se usan o individualmente o como una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes.

Los alcoholes polihídricos adecuados para preparar los poliéster polioles se seleccionan del grupo que consiste de, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, isómeros de butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol y octanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,10-decanediol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)bisciclohexanol, 1,2,3-propanetriol (glicerol), 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6, hexantriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis (hidroximetil) -1,3-propanodiol, dioles depoliéter de bajo peso molecular como dietilenglicol y dipropilenglicol y mezclas de tales alcoholes.

En una determinada realización, los poliéster polioles se preparan haciendo reaccionar ácido succínico o ácido adípico con 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentandiol, dietilenglicol, glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano.

Los poliéster polioles adecuados también pueden prepararse de manera conocida a partir de lactonas y alcoholes polihídricos simples mediante reacción de apertura de anillo. Las lactonas adecuadas para preparar tales poliéster polioles son, por ejemplo, β-propiolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o una mezcla de las mismas. Se prefiere la ε-caprolactona. Los alcoholes polihídricos mencionados anteriormente pueden usarse individualmente o como una mezcla de por lo menos dos alcoholes polihídricos diferentes. La preparación de tales poliéster polioles de lactona mediante polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo generalmente en presencia de catalizadores, por ejemplo, ácidos de Lewis o Broenstedt, compuestos orgánicos de estaño o titanio a temperaturas de 20° C a 200° C, preferiblemente de 50° C a 200° C.

La funcionalidad media de los poliéster polioles en cuanto a los grupos hidroxilo es, por ejemplo, de 2,0 a 6,0, preferiblemente de 2,0 a 4,0, especialmente de 2,2 a 3,5.

El número OH del poliéster poliol es, por ejemplo, de 100 mg a 850 mg de KOH/g, preferiblemente de 350 mg a 800 mg de KOH/g, especialmente de 400 a 750 mg de KOH/g. El número OH puede determinarse de acuerdo con la DIN 53240 T.2.

El índice de acidez del poliéster poliol es, por ejemplo, 5 o inferior a 5, preferiblemente 3 o inferior a 3. El índice de acidez puede determinarse de acuerdo con DIN 3682.

Los poliéter polioles como el por lo menos un poliol (B) son compuestos que tienen por lo menos dos, preferiblemente más de dos grupos éter, y por lo menos dos grupos hidroxilo, preferiblemente más de dos grupos hidroxilo por molécula. Los por lo menos dos grupos éter constituyen la cadena principal de los poliéter polioles.

Los poliéter polioles como el por lo menos un poliol (B) están disponibles comercialmente, o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos per se, por ejemplo, por alcoxilación de un compuesto de partida polihídrico adecuado con óxido de alquileo. Apropiadamente, se usan catalizadores básicos o ácidos para lograr la alcoxilación. Los catalizadores básicos que se consideran son, por ejemplo, los hidróxidos alcalinos, como el hidróxido de sodio o potasio, o los alcoholatos alcalinos, como el metilato de sodio. Los catalizadores ácidos que se consideran son, por ejemplo, los ácidos de Lewis, como el pentacloruro de antimonio o el eterato de trifluoruro de boro, o los cianuros de doble metal (DMC), como el hexaciano cobaltato de estaño. Se tienen en cuenta como compuestos de partida polihídricos para la preparación de los compuestos de poliéter polioles que tienen, por ejemplo, de 2 a 6, preferiblemente 3 o 4 átomos de hidrógeno activo, como alcoholes alifáticos con 3 a 6 átomos de carbono. Los alcoholes alifáticos adecuados se seleccionan del grupo de, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2,3-propano triol (glicerol), diglicerol, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,6-hexantriol, 1,1,1-trimetilol propano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano y sorbitol. Las aminas alifáticas adecuadas se seleccionan del grupo de, por ejemplo, etilendiamina, 1,3-propilendiamina y las butilendiaminas incluyendo todos los isómeros de las mismas, pentilendiamina y hexilendiamina, en donde un átomo de nitrógeno puede estar mono

alquilo C₁-C₄ sustituido. Como alquilo C₁-C₄ pueden mencionarse metilo o etilo. También se consideran las poliaminas alifáticas seleccionadas del grupo de, por ejemplo, dietilentriamina y trietilentetramina. Otra clase de compuestos de partida polihídricos adecuados son las alcanolaminas, por ejemplo, etanolamina, dialcanolamina, como dietanolamina, y trialcanolamina, como trietanolamina. Los compuestos de partida pueden usarse individualmente o como una mezcla de por lo menos dos compuestos diferentes. Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno y óxido de propileno, que se convierten con el compuesto de partida polihídrico para formar los poliéter polioles.

En una realización de la presente invención, se usan poliéter polioles que son aductos de óxido de etileno y/o óxido de propileno con 1,2,3-propanetriol, 1,1,1-trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol.

La funcionalidad media de los poliéter polioles en cuanto a los grupos hidroxilo es, por ejemplo, de 3,0 a 6,0, preferiblemente de 3,0 a 5,0, especialmente de 4,0 a 5,0.

El número OH del poliéster polioliol es, por ejemplo, de 80 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 110 a 800 mg de KOH/g, especialmente de 150 a 600 mg de KOH/g. El número OH puede determinarse de acuerdo con DIN 53240 T.2.

La reacción del componente (A) con un poliéter polioliol como el por lo menos un polioliol (B), se lleva a cabo preferiblemente manteniendo una proporción equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo reactivos con isocianato, por ejemplo, de 0,5:1 a 1:0,5, preferiblemente de 0,7:1 a 1:0,7, especialmente de 0,8:1 a 1:0,8.

En una realización de la presente invención, el por lo menos un polioliol (B) es por lo menos un poliéter polioliol. Preferiblemente, el por lo menos un poliéter polioliol (B) es uno de los poliéter polioles de óxido de etileno, poliéter polioles de óxido de propileno y copolímeros de etileno y óxido de propileno con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos de partida polihídricos.

El peso molecular del por lo menos un poliéter polioliol (B) es, por ejemplo, de 200 a 10'000, preferiblemente de 500 a 5'000.

El por lo menos un relleno (C) está disponible comercialmente o puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se, por ejemplo, por silanización de rellenos adecuados con epoxisilano o aminosilano. La sílice adecuada es, por ejemplo, sílice cristalina o amorfa, especialmente sílice fundida.

Preferiblemente, el por lo menos un relleno (C) se selecciona, por ejemplo, del grupo de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice cristalina, sílice amorfa, sílice fundida, wollastonita, óxido de aluminio, Al(OH)₃, AlO(OH), y carbonato de calcio, en donde el por lo menos un relleno puede estar silanizado.

La cantidad de relleno silanizado (C) en la composición final puede variar en amplios intervalos y depende del uso de la composición. En el caso de que la composición se use para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión, la cantidad de relleno (C) es, por ejemplo, del 30% en peso al 75% en peso, en base al peso total de la composición curable. En una realización, la cantidad de relleno (C) es, por ejemplo, del 40% en peso al 75% en peso, en base al peso total de la composición curable. En otra realización, la cantidad de relleno (C) es, por ejemplo, del 50% en peso al 70% en peso, en base al peso total de la composición curable. En otra realización más, la cantidad de relleno (C) es, por ejemplo, del 50% en peso al 60% en peso, en base al peso total de la composición curable.

Pueden seleccionarse aditivos adicionales de los coadyuvantes de procesamiento para mejorar las propiedades reológicas de la composición curable, compuestos hidrófobos que incluyen siliconas, agentes humectantes/dispersantes, plastificantes, colorantes, pigmentos, diluyentes reactivos o no reactivos, flexibilizadores, aceleradores, antioxidantes, estabilizadores de luz, retardantes de llama, fibras, fungicidas, agentes tixotrópicos, mejoradores de la dureza, antiespumantes, antiestáticos, lubricantes, agentes antiadherentes, captadores de agua y agentes de liberación de moho y otros aditivos generalmente usados en aplicaciones eléctricas. Estos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica.

En una realización, la composición curable comprende

(A) una mezcla de homopolímeros de isocianatos que comprende

(a1) del 50% en peso al 90% en peso de por lo menos un homopolímero de hexametileno-1,6-diisocianato, y
(a2) del 10% en peso al 50% en peso de por lo menos un homopolímero de diisocianato de isoforona, cada uno en base al peso total de (a1) y (a2),

(B) por lo menos un poliéter polioliol seleccionado de poliéter polioles de óxido de etileno, poliéter polioles de

óxido de propileno y copolímeros de etileno y óxido de propileno con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos de partida polihídricos, y

(C) por lo menos un relleno seleccionado del grupo de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice cristalina, sílice amorfa, sílice fundida, wollastonita, óxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ y carbonato de calcio, en donde el por lo menos un relleno puede estar silanizado.

La composición curable usada en el proceso de acuerdo con la presente invención está libre de R42 y libre de SVHC, y se distingue por una baja absorción de agua, una muy buena resistencia a la descomposición por difusión del agua, buena resistencia a la conducción eléctrica y a la erosión y una larga vida útil (buena latencia).

La composición curable usada en el proceso de acuerdo con la presente invención puede usarse ventajosamente para la fabricación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión, en particular, sistemas de aislamiento expuestos al ambiente exterior, por ejemplo, aislantes y casquillos para exteriores, transformadores y transformadores de distribución instrumentos para exteriores, interruptores exteriores, reconectadores, interruptores de carga y aisladores de locomotoras.

Las composiciones curables también pueden usarse para la fabricación de otros artículos expuestos al ambiente exterior, por ejemplo, artículos compuestos, como tuberías de agua y recipientes de agua, o recubrimientos para reactores de núcleo de aire.

La temperatura de transición vítrea de los artículos preparados a partir de la composición de resina curable de acuerdo con la presente invención puede ajustarse como se desee, por ejemplo, en el intervalo de 50° C a 170° C.

Generalmente, los sistemas de aislamiento se preparan mediante procesos de fundición, encerramiento, encapsulación e impregnación como fundición por gravedad, fundición al vacío, gelificación a presión automática (APG), gelificación a presión al vacío (VPG), infusión y similares.

Un proceso típico para elaborar sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y alta tensión es la gelificación por presión automática (APG).

En un proceso APG típico, un conductor de metal o un inserto, que se precalienta y se seca, se coloca en el molde ubicado en una cámara de vacío. Después del cierre del molde mediante un sistema de apertura y cierre, la composición curable se inyecta en el molde desde una entrada ubicada en la parte inferior del molde aplicando presión al tanque de mezclado de la composición. Antes de la inyección, la composición curable se mantiene normalmente a una temperatura moderada de 40 a 60° C para garantizar una vida útil adecuada, mientras que la temperatura del molde se mantiene a aproximadamente 120° C o más para obtener los productos de fundición dentro de un período de tiempo razonablemente corto. Después de la inyección de la composición curable en el molde caliente, la composición se cura mientras la presión aplicada a la composición en el tanque de mezclado se mantiene a aproximadamente de 0,1 a 0,5 MPa.

Los productos de fundición grandes hechos de más de 10 kg de composición pueden producirse convenientemente mediante el proceso APG en un corto tiempo, por ejemplo, de 15 a 60 minutos. Normalmente, el producto de fundición liberado del molde se cura posteriormente en un horno de curado separado para completar la reacción de la composición.

El proceso de acuerdo con la presente invención es, en particular, útil para la preparación de artículos revestidos para uso en exteriores que muestran buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas.

En una realización del proceso inventivo, dichos artículos para exteriores son sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica de media y media y alta tensión, en particular, sistemas de aislamiento preparados mediante procesos de fundición, encerramiento, encapsulación e impregnación como fundición por gravedad, fundición al vacío, gelificación a presión automática (APG), gelificación a presión al vacío (VPG), bobinado de filamentos, pultrusión e infusión. Se prefieren la gelificación a presión automática (APG) y la fundición al vacío, especialmente la gelificación a presión automática (APG).

Los ejemplos de artículos para exteriores, que también pueden fabricarse de acuerdo con el proceso inventivo, son aislantes de núcleo hueco por bobinado de filamentos, o varillas para aisladores compuestos por pultrusión.

Por consiguiente, la presente invención también se dirige a artículos para exteriores, obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, un artículo de sistema de aislamiento. La temperatura de transición vítrea del artículo está en el mismo intervalo que para las composiciones de resina epoxi termoendurecibles a base de anhídrido conocidas. La resistencia a la flexión del artículo es de 110 MPa o más.

Los posibles usos de los artículos del sistema de aislamiento eléctrico preparados de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, reconector para exteriores, interruptores de carga para exteriores, transformador de instrumento para exteriores, transformador de distribución para exteriores, aisladores para exteriores, casquillos para exteriores, aisladores ferroviarios y artículos eléctricos para aplicaciones interiores que requieren alta resistencia a la erosión y a la conducción eléctrica y/o resistencia a la difusión del agua, por ejemplo, DDT para generadores de energía eólica off-shore.

En particular, los artículos preparados de acuerdo con el proceso de la invención se usan para artículos de sistemas de aislamiento eléctrico de media y alta tensión (1 kV a 145 kV).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se dan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al % en peso. Las partes en peso se relacionan con las partes en volumen en una relación de kilogramos a litros.

Descripción de ingredientes:

CY184: resina epoxi cicloalifática de baja viscosidad con un equivalente epoxi de 5,8 a 6,1 Eq/kg. Proveedor: Huntsman, Suiza.

HY1235BD: Endurecedor anhídrido cicloalifático modificado, líquido. Proveedor: Huntsman, Alemania

DY062: Bencildimetilamina, catalizador para epoxi/anhídrido. Proveedor: Huntsman, China.

W12EST: Sílice tratada con epoxisilano. Proveedor: Quarzwerke, Alemania.

Apyral 2E: Relleno de ATH. Proveedor: Nabaltek, Alemania

DESMODUR® XP 2489: Mezcla de homopolímero de hexameten-1,6-diisocianato (70% en peso) y de homopolímero de isoforona-diisocianato 30% en peso. Proveedor: Bayer, Alemania

Poly G 73-490: polipropilenglicol, valor OH: 480 a 500 mg de KOH, viscosidad: 10 Pa s a 25° C, peso molecular: 515 g/mol, funcionalidad: 4,5. Proveedor: American Arch, USA.

Bentone SD-2: Agente anticongelante a base de bentonita. Proveedor: Elementis Specialties, USA.

Byk 088: agente antiespumante. Proveedor: Byk-Chemie, Alemania

Byk W969: Agente humectante. Proveedor: Byk-Chemie, Alemania

Polvo UOP L: depurador de agua (tamiz molecular, zeolito). Proveedor: Honeywell, USA.

Dabco 33LV: Mezcla de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (trietilendiamina) (33% en peso) y dipropilenglicol (67% en peso), acelerador para poliuretanos. Proveedor: Air products, USA.

Ejemplo comparativo 1:

Se precalienta CY184 a 80° C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se añaden 180 g de HY1235BD a 200 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 5 minutos. Luego, se añaden 740 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones en el plazo de 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 80° C durante 0,5 h, se retira el recipiente del horno, se añaden 1,2 g de DY062 y se continúa la agitación durante 5 minutos. Se usa una pequeña muestra de la mezcla sin relleno (W12EST) para medir el tiempo de gel a 140° C. Se suspende la agitación y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente de 2 a 3 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente de desmoldeo QZ13 y precalentado a 80° C, para preparar los especímenes de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para la prueba. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente de 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 80° C durante 6 h, y a 140° C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo 2:

Ver la página 500 del libro "Polyurethane" (Kunststoff Handbuch, Band 7, 3. Aufl., ISBN 3-446-16263-1, Hrsg. G. Oertel).

Ejemplo 1:

Un dispersor de vacío de 3 l y una cámara mezcladora se precalientan en un horno a 100° C. Luego, se pesan con precisión 500 g de Poly G73-490, 15 g de Bentone SD-2, 5 g de Byk 088, 15 g de Byk W969, 10 g de polvo UOP L y se colocan en la cámara precalentada. La cámara se cierra y se agita con la velocidad del mezclador a 200 rpm y la velocidad del dispersador a 1500 rpm durante 2 h al vacío hasta que la composición es homogénea. Se suspende la agitación y la cámara se enfría a 60° C. Luego, se añaden a la composición 955 g de DESMODUR® XP2489 y 1,5 g de Dabco 33LV y se continúa la agitación durante 5 minutos. La agitación se interrumpe de nuevo y se añaden a la composición 1500 g (50% en peso) de relleno seco precalentado W12EST. Se usa una pequeña muestra de la mezcla sin relleno (W12EST) para medir el tiempo de gel a 140° C. Se continúa con la agitación con la velocidad de la mezcladora a 200 rpm y la velocidad del dispersador a 1500 rpm durante 2 h al vacío hasta que la composición es homogénea y no se forman burbujas.

Se suspende la agitación y la composición se inyecta a presión en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante y precalentado a 80° C, para preparar especímenes de 4 mm, 7 mm y 10 mm de espesor para la prueba. La composición en el molde se cura en un horno a 80° C durante 3 h, a 120° C durante otras 3 h y a 160° C durante otras 10 h. Después del curado, los especímenes se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, pero se usan 1910 g (56% en peso) de Apyral 2E precalentado en lugar de 1500 g (50% en peso) de W12EST.

Tabla 1: Datos de la prueba

Ejemplo	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2
tiempo de gel a 140 °C ¹⁾ [min]	3.4	sin información disponible	13	13
Vida útil a 40 °C ²⁾	OK	sin información disponible	OK	OK
Resistencia a la flexión ³⁾ [MPa]	146	140 (DIN 53452)	167	74
Tg ⁴⁾ [°C]	111	150	102	102
Prueba de difusión de agua ⁵⁾	P a 12 kV	P a 12 kV (DIN VDE 0441/1)	P a 12 kV	P a 12 kV
Resistencia a la conducción eléctrica ⁶⁾	P	P a 4.5 kV (DIN VDE 0441/1)	F	P
R 42	F	F	P	P
Componentes tóxicos	F (DY 062)		P	P
1) método de la norma de gel; muestras sin relleno 2) Objetivo > 6 h 3) ISO 527 4) IEC 1006; Calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 22e (intervalo: 20 a 250° C a 10° C min ⁻¹) 5) IEC 62217; ebullición durante 100 h 6) IEC 60587; Conducción eléctrica a 3,5 kV (pasan por lo menos 4 de 5 especímenes) P = prueba aprobada; F = prueba fallida				

El ejemplo comparativo 1 se basa en el curado con anhídrido, y representa el estado de la composición de la técnica en uso para fundición, encerramiento y encapsulación desde hace más de 40 años. Funciona bien en todos los aspectos, excepto que el anhídrido usado está etiquetado como R 42 (puede provocar sensibilización por inhalación) y está listado en SVHC.

El Ejemplo comparativo 2 es un sistema de PU basado en IPDI y poliéter poliol, y representa la composición más relevante del estado de la técnica en uso para artículos para exteriores. Funciona bien en todos los aspectos, excepto por el IPDT libre que está etiquetado como R 42 (puede provocar sensibilización por inhalación).

Las composiciones inventivas de los Ejemplos 1 y 2 muestran ambas una larga vida útil y pasan la prueba de difusión de agua. El rendimiento mecánico es comparable a los sistemas del estado de la técnica actualmente en uso.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un artículo para exteriores, en el que se usa una composición curable, dicha composición comprendiendo

(A) una mezcla de homopolímeros de poliisocianatos que comprende

(a1) del 50% en peso al 90% en peso de por lo menos un homopolímero de un poliisocianato alifático, y
(a2) del 10% en peso al 50% en peso de por lo menos un homopolímero de un poliisocianato cicloalifático, cada uno en base al peso total de (a1) y (a2),

(B) por lo menos un poliol seleccionado del grupo de poliéter poliol y poliéster poliol, y

(C) por lo menos un relleno seleccionado del grupo de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, $AlO(OH)$, nitrato de silicio, nitrato de boro, nitrato de aluminio, carburo de silicio, carburo de boro, tiza, carbonato de calcio, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita, en donde el por lo menos un relleno puede ser silanizado, y

en donde el artículo para exteriores es un sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica preparado sometiendo la composición curable a un proceso de fundición, encerramiento, encapsulación o impregnación.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica se prepara mediante gelificación a presión automática (APG) o fundición al vacío.

3. Un artículo obtenido por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

4. El uso del artículo de acuerdo con la reivindicación 3, para aplicaciones de conmutadores de media y alta tensión y como transformadores de instrumentos de media y alta tensión.