

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 894**

51 Int. Cl.:

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2016 PCT/EP2016/060558**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2016 E 16725399 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 3298061**

54 Título: **Un agente de curado para resinas epoxi termoendurecibles, y un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica**

30 Prioridad:

19.05.2015 EP 15168065

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

21.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEISELE, CHRISTIAN;
COLLIARD, SOPHIE y
SCHOENENBERGER, CATHERINE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 834 894 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

Un agente de curado para resinas epoxi termoendurecibles, y un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica

5 La presente invención se refiere a un agente de curado para resinas epoxi termoendurecibles, una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes que comprende el mencionado agente de curado, un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, en el que se usa la composición de resina epoxi, y los artículos obtenidos mediante proceso. La composición de resina epoxi termoendurecible tiene una buena vida útil y una alta reactividad. Los artículos revestidos de aislamiento obtenidos son adecuados para aplicaciones eléctricas, muestran buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas y pueden usarse, por ejemplo, como aislantes, casquillos, paneles de conmutación y transformadores de instrumentos.

15 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 marco regulatorio en desarrollo para los productos químicos, se espera que el uso de anhídridos en resinas epoxi sea restringido en un futuro cercano, debido a su etiqueta R42 (sensibilizador respiratorio). Por lo tanto, algunos anhídridos ya se encuentran en la lista de candidatos a SVHC (sustancias de muy alta preocupación) del reglamento REACH. Es probable que en algunos años estas sustancias no puedan usarse sin una autorización especial. Como todos los anhídridos conocidos están marcados con R42 e incluso los toxicólogos esperarían que los anhídridos desconocidos también estuvieran marcados con R42, es deseable una solución que esté libre de anhídridos.

25 Las aminas como agentes de curado para resinas epoxi son bien conocidas, en particular, para la preparación de materiales compuestos. Sin embargo, los agentes de curado de aminas son a menudo demasiado reactivos para ser procesados en aplicaciones de encapsulación o revestimiento eléctrico. A medida que aumenta la masa de la composición de resina epoxi a procesar, el control de la exotermia se vuelve vital. La liberación incontrolada de calor del curado del termoendurecible debido a su masa puede dar como resultado la degradación de las propiedades mecánicas del termoendurecible, o incluso en la descomposición térmica del termoendurecible. También es probable que se produzca una degradación de las propiedades mecánicas de las partes estructurales en contacto con el termoendurecible. En particular, en el proceso de gelificación a presión automática (APG), es importante proporcionar una temperatura máxima exotérmica más baja para controlar el perfil de curado, es decir frente de gelificación dentro del molde. El perfil de curado de las composiciones de resina epoxi es inapropiado y la exotermia es demasiado alta para su aplicación en APG, cuando se usan aminas como agentes de curado.

35 Para hacer frente al problema de un perfil de curado inadecuado de las resinas epoxi que contienen agentes de curado de amina, se sugirió el uso de aminas/poliaminas aromáticas. Sin embargo, varios factores limitan la utilidad práctica de las aminas/poliaminas aromáticas en mezcla con las resinas epoxi, como su toxicidad, vida útil, reactividad y las propiedades físicas que imparten a la resina curada.

40 También se sabe que la reactividad de los agentes de curado de amina/poliamina aromática puede aumentarse mediante la adición de un acelerador. Sin embargo, la presencia de un acelerador en una composición de resina epoxi/diamina aromática acorta la vida útil en un grado en el que la composición ya no es adecuada para su uso en varias aplicaciones.

45 Las composiciones de agentes de curado para resinas epoxi que contienen una diamina aromática impedida estéricamente y un complejo de trifluoruro de boro y una amina cicloalifática como acelerador se sugieren en la US-A-4775736. Se usan diaminas aromáticas impedidas en lugar de diaminas aromáticas no impedidas, debido a su menor toxicidad. Sin embargo, las composiciones del estado de la técnica todavía tienen algunas desventajas con respecto a las propiedades requeridas, en particular, cuando las composiciones se usan en aplicaciones de revestimiento o fundición para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica que contienen rellenos.

55 Por consiguiente, todavía hay una necesidad de nuevas composiciones epoxi termoendurecibles libres de anhídridos que puedan usarse ventajosamente en aplicaciones de revestimiento o encapsulado para la fabricación de sistemas de aislamiento eléctrico, como aplicaciones de paneles de conmutación o transformadores. Las propiedades de los productos curados deberán ser competitivas con los termoendurecibles curados con anhídrido, como el envejecimiento a largo plazo, la resistencia a la conductividad o la resistencia al arco.

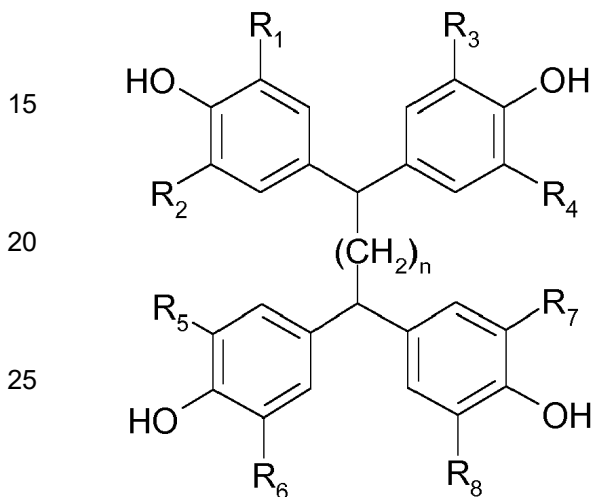
60 Es un objeto de la presente invención proporcionar un agente de curado libre de anhídridos para resinas epoxi termoendurecibles junto con una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes que comprende dicho agente de curado. La composición de resina epoxi deberá estar libre de R42 y de SVHC, y se distinguirá por una vida útil prolongada y una alta reactividad a temperaturas de procesamiento elevadas. La composición de resina epoxi será especialmente adecuada para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, como la gelificación a presión automática (APG). Es deseable que el perfil de curado pueda

65

controlarse de la manera deseada. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar los artículos revestidos obtenidos a partir del proceso de revestimiento o encapsulado que presenten buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas, por ejemplo, como aislantes, casquillos, paneles de conmutación y transformadores de instrumentos en ingeniería eléctrica.

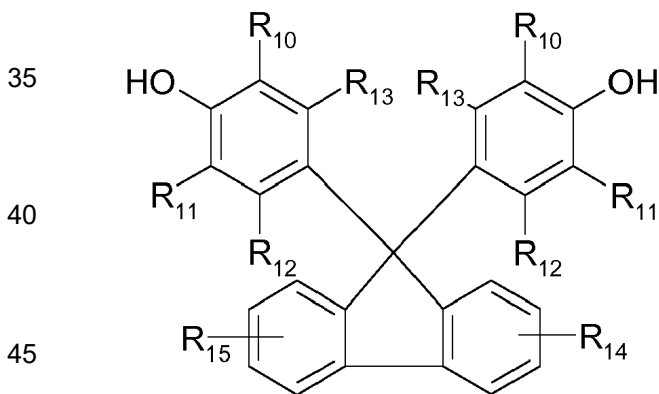
5 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un agente de curado para resinas epoxi termoendurecibles que comprende

- 10 (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
 (b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido haciendo reaccionar un tetraquisfenol de fórmula



(1),

30 o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula



(2),

50 como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazol como molécula huésped, en donde,

55 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$ y R_{11} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halógeno, R_{12}, R_{13}, R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 , y n es el número 0, 1, 2 o 3.

60 Como la por lo menos una amina aromática (a) que contiene por lo menos dos grupos amino entran en consideración todas las aminas aromáticas que contienen, por ejemplo, dos, tres o cuatro grupos amino por molécula. Los expertos conocen aminas aromáticas adecuadas para el curado de resinas epoxi.

65 En una realización, la amina aromática (a) es una diamina aromática y se selecciona, por ejemplo, del grupo de o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, m-xilendiamina, 3,5-dietil-2,4-diaminotolueno, 3,5-dietil-2,6-diaminotolueno, 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 1-etil-3,5-diisopropil-2,6-diaminobenceno, 1,3,4,6-tetrametil-2,5-diaminobenceno, 1,4-dimetil-3,6-dietil-2,5-diaminobenceno, 4,4'-metilénbis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilénbis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilénbis(2-metil-6-etilanilina), 2,4,6-

tri(metiltilio)-1,3-diaminobenceno, 3,5-di(metiltilio)-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(etiltilio)-2,4-diaminotolueno, 3-metiltilio-5-etiltilio-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(metiltilio)-2,6-diaminotolueno, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra(metiltilio)bifenilo, 4,4'-etilidenbis[2,6-di(metiltilio)anilina] y 4,4'-metilidenbis[2,6-di(etiltilio)anilina].

En una realización preferida, la amina aromática (a) es una diamina aromática que está estéricamente impedida. Las diaminas aromáticas estéricamente impedidas tienen por lo menos una posición orto para cada grupo amino un sustituyente, por lo general un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o alquiltio C₁-C₄, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi o isobutoxi, metiltilio, etiltilio, n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio o isobutiltio.

Una diamina aromática impedida útil en la puesta en práctica de la presente invención se selecciona, por ejemplo, del grupo de 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 1-etil-3,5-diisopropil-2,6-diaminobenceno, 1,3,4,6-tetrametil-2,5-diaminobenceno, 1,4-dimetil-3,6-dietil-2,5-diaminobenceno, 4,4'-metilidenbis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilidenbis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilidenbis(2-metil-6-etilanilina), 2,4,6-tri(metiltilio)-1,3-diaminobenceno, 3,5-di(metiltilio)-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(etiltilio)-2,4-diaminotolueno, 3-metiltilio-5-etiltilio-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(metiltilio)-2,6-diaminotolueno, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra(metiltilio)bifenilo, 4,4'-etilidenbis[2,6-di(metiltilio)anilina], 4,4'-metilidenbis[2,6-di(etiltilio)anilina] y dietiltoluidiamina, como 3,5-dietil-2,4-diaminotolueno o 3,5-dietil-2,6-diaminotolueno. Se prefiere especialmente una dietiltoluidiamina, por ejemplo, 3,5-dietil-2,4-diaminotolueno y 3,5-dietil-2,6-diaminotolueno, o una mezcla de los mismos.

La por lo menos una amina aromática (a) que contiene por lo menos dos grupos amino está disponible comercialmente o puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se.

A continuación se proporcionan realizaciones concretas de los radicales R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ de fórmulas (1) y (2).

Como alquilo C₁-C₄ entran en consideración para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo. Las ejemplificaciones también se aplican a alquilo C₁-C₄ como sustituyente opcional de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀ y R₁₁ en el sentido de fenilo sustituido.

Como alcoxi C₁-C₄ entran en consideración para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi o isobutoxi. Las ejemplificaciones también se aplican a alcoxi C₁-C₄ como sustituyente opcional de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀ y R₁₁ en el sentido de fenilo sustituido.

Como halógeno, entran en consideración para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, bromo, cloro o flúor. Las ejemplificaciones también se aplican al halógeno como sustituyente opcional de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀ y R₁₁ en el sentido de fenilo sustituido.

Puede usarse cualquier tetraquisfenol de fórmula (1) como la molécula huésped para la preparación del compuesto de clatrato (b), por ejemplo, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-bromo-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-t-butil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-fluoro-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-difluoro-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-metoxi-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-5-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-bromo-5-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-metoxi-5-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-5-bromo-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis[(4-hidroxi-3-fenil)fenil]etano, 1,1,3,3-tetraquis(4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-difenil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-metoxi-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3-t-butil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,3,3-tetraquis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propano, 1,1,4,4-tetraquis(4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3-metil-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3-cloro-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3-metoxi-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3-bromo-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)butano, 1,1,4,4-tetraquis(3-t-butil-4-hidroxifenil)butano o 1,1,4,4-tetraquis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)butano y similares. Estos compuestos de tetraquis fenol pueden usarse en forma individual o en una combinación de dos o más. En una cierta realización, el compuesto de tetraquis fenol es 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)etano o 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-4-hidroxifenil)etano.

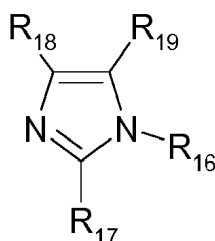
Preferiblemente, n en la fórmula (1) es el número 0 o 1, especialmente el número 0.

Cualquier 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula (2) puede usarse como molécula huésped para la preparación del compuesto clatrato (b), por ejemplo, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno o derivados de los mismos como se especifica en la fórmula (2).

Los derivados de imidazol o imidazolío que pueden entrar en consideración como molécula huésped para la preparación del compuesto de clatrato (b) son, por ejemplo, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-n-propilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-isopropil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 1,2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 1-dodecil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di(2-cianoetoxi)metilimidazol, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolío, cloruro de 1-dodecil-2-metil-3-bencilimidazolío, cloruro de 1,3-dimetilimidazolío, clorhidrato de 1-bencil-2-fenilimidazol y trimelitato de 1-bencil-2-fenilimidazolío.

Salas adecuadas de derivados de imidazol que pueden entrar en consideración son, por ejemplo, sales de ácido clorhídrico, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido hexafluoroantimónico.

En una determinada realización de la presente invención, la molécula huésped del compuesto de clatrato (b) es un derivado de imidazol de fórmula



(4),

en donde

R₁₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, bencilo, cianoetilo, o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno, y

R₁₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno,

R₁₈ y R₁₉ son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno; halógeno; fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno; alquilo C₁-C₄ que está sin sustituir o sustituido con hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ sustituido con ciano.

Las realizaciones concretas enumeradas anteriormente para R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ también se aplican a alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno como sustituyentes opcionales de R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉ en el significado de fenilo sustituido.

Como alquilo C₁-C₂₀ entran en consideración para R₁₆ y R₁₇ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo o n-heptadecilo.

Como alquilo C₁-C₄ entran en consideración para R₁₈ y R₁₉ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o isobutilo, cada uno de los cuales puede estar sin sustituir o sustituido con hidroxilo, halógeno, como bromo o cloro, o alcoxi C₁-C₄, que a su vez puede estar sustituido con ciano.

Como halógeno entran en consideración para R₁₈ y R₁₉ cada uno independientemente entre sí, por ejemplo, bromo o cloro.

Como molécula huésped preferida para la preparación del compuesto de clatrato (b) es un derivado de imidazol, por ejemplo, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-n-propilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-isopropil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2-

fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 1,2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 1-dodecil-2-metilimidazol o 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di(2-cianoetoxi)metilimidazol, especialmente, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-isopropil-2-metilimidazol, 2-fenilimidazol o 1-bencil-2-metilimidazol, o mezclas de los mismos. En una realización particular de la presente invención se usa 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol o 2-metilimidazol, especialmente 2-etil-4-metilimidazol.

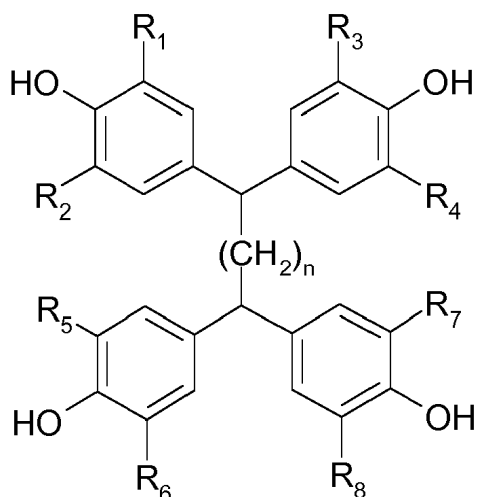
En una realización preferida, el por lo menos un compuesto de clatrato (b) se obtiene haciendo reaccionar un tetraquisfenol de fórmula (1) como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazolío como molécula huésped, en donde se aplican las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente.

El agente de curado de acuerdo con la presente invención puede usarse ventajosamente para el curado de resinas epoxi, por ejemplo, en aplicaciones de revestimiento o encapsulado para la fabricación de sistemas de aislamiento eléctrico.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes que comprende

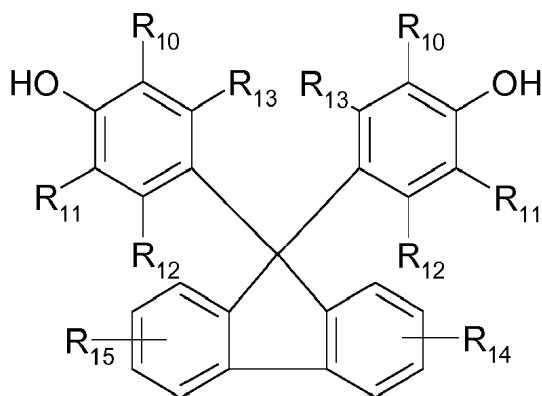
- (A) por lo menos una resina epoxi, y
- (B) por lo menos un agente de curado, que comprende

- (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
- (b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido por reacción de un tetraquisfenol de fórmula



(1),

o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula



(2),

como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazolío como molécula huésped, en donde,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{10}$ y R_{11} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o halógeno,

R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y n es el número 0, 1, 2 o 3, en el que se aplican las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente.

5 La por lo menos una resina epoxi (A) es un compuesto que contiene por lo menos un grupo glicidil éter, preferiblemente más de un grupo glicidil éter, por ejemplo, dos o tres grupos glicidil éter. La resina epoxi puede ser alifática saturada o insaturada, cicloalifática saturada o insaturada, aromática o heterocíclica y puede estar sustituida. La resina epoxi también puede ser un compuesto monomérico o polimérico. Puede encontrarse un estudio de las resinas epoxi útiles para su uso en la presente invención, por ejemplo, en Lee, H. y Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, Nueva York (1982).

10 La resina epoxi (A) puede variar e incluir resinas epoxi convencionales y disponibles comercialmente, que pueden usarse solas o en combinaciones de dos o más. Al elegir resinas epoxi para las composiciones de acuerdo con la presente invención, no sólo se deberían tener en consideración las propiedades del producto final, sino también la viscosidad y otras propiedades que pueden influir en el procesamiento de la composición de resina.

15 La resina epoxi (A) puede tener un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 160 a aproximadamente 400, preferiblemente de aproximadamente 170 a aproximadamente 250. Si la resina epoxi está halogenada, el peso equivalente puede ser algo mayor.

20 Si es necesario, la resina epoxi (A) contiene un diluyente epoxi. El componente de diluyente epoxi es, por ejemplo, un compuesto terminado en glicidilo. Se prefieren especialmente los compuestos que contienen grupos glicidilo o β-metilglicidilo directamente unidos a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre. Tales resinas incluyen ésteres de poliglicidilo y poli(p-metilglicidilo) que pueden obtenerse mediante la reacción de una sustancia que contiene dos o más grupos de ácido carboxílico por molécula con epíclorhidrina, glicerol diclorhidrina o p-metilepíclorhidrina en presencia de álcali. Los ésteres de poliglicidilo pueden derivarse de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado, de ácidos carboxílicos cicloalifáticos como ácido hexahidroftálico, 4-metilhexahidroftálico, tetrahidroftálico, y 4-metiltetrahidroftálico, o de ácidos carboxílicos aromáticos como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

25 Las resinas epoxi (A) particularmente adecuadas conocidas por el experto se basan en productos de reacción de alcoholes polifuncionales, fenoles, ácidos carboxílicos cicloalifáticos, aminas aromáticas o aminofenoles con epíclorhidrina.

30 Los alcoholes alifáticos que entran en consideración para la reacción con epíclorhidrina para formar poliglicidil éteres adecuados son, por ejemplo, etilenglicol y poli(oxietilenglicoles como dietilenglicol y trietilenglicol, propilenglicol y poli(oxipropilenglicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano y pentaeritritol.

35 Los alcoholes cicloalifáticos que entran en consideración para la reacción con epíclorhidrina para formar poliglicidil éteres adecuados son, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiol (quinitol), 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, y 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano.

40 Los alcoholes que contienen núcleos aromáticos que entran en consideración para la reacción con epíclorhidrina para formar poliglicidil éteres adecuados son, por ejemplo, N,N-bis(2-hidroxietil)anilina y 4,4'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

45 Preferiblemente, los éteres de poliglicidilo se derivan de sustancias que contienen dos o más grupos hidroxifenólicos por molécula, por ejemplo, resorcinol, catecol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 1,1,2,2-tetraquis(4 hidroxifenil)etano, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano (bisfenol AP), 1,1-bis(4-hidroxifenil)etileno (bisfenol AD), resinas de novolaca de fenolformaldehído o cresol-formaldehído, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, especialmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

50 En una realización particular, la por lo menos una resina epoxi (A) es un diglicidiléter de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 180 a aproximadamente 190.

55 Otras pocas realizaciones no limitativas incluyen, por ejemplo, triglicidil éteres de paraaminofenoles. También es posible usar una mezcla de dos o más resinas epoxi.

60 El por lo menos un componente de resina epoxi (A) está disponible comercialmente o puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se. Los productos disponibles comercialmente son, por ejemplo, D.E.R. 330, D.E.R. 331, D.E.R.332, D.E.R. 334, D.E.R. 354, D.E.R. 580, D.E.N. 431, D.E.N. 438, D.E.R. 736, o D.E.R. 732 disponibles de The Dow Chemical Company, o ARALDITE® MY 740 o ARALDITE® CY 228 de Huntsman

Corporation.

La cantidad de resina epoxi (A) 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, la cantidad de resina epoxi (A) es, por ejemplo, del 40 por ciento en peso (% en peso) al 98% en peso, en base al peso total de los componentes (A) y (B) en la composición. En otra realización, la cantidad de resina epoxi (A) es, por ejemplo, del 50% en peso al 90% en peso, en base al peso total de los componentes (A) y (B).

En una determinada realización, se aplican de 0,5 a 1,2 equivalentes de la por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino (a) del agente de curado (B) por equivalente de la resina epoxi (A). En esta determinada realización, se aplican de 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 1 a 5 partes en peso, del por lo menos un compuesto de clatrato (b) del agente de curado (B) por 100 partes en peso de resina epoxi (A).

El agente de curado (B) puede aplicarse solo, o alternativamente, en combinación con uno o más de otros agentes de curado adecuados conocidos en la técnica para el curado de resinas epoxi, por ejemplo, aminas primarias o secundarias, polietilaminas, ácidos, ácidos de Lewis, bases de Lewis y fenoles. La identidad de muchos de estos agentes de curado y sus mecanismos de curado se analizan en Lee y Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill (1982). Preferiblemente, el agente de curado (B) se aplica solo.

La cantidad total de agente de curado (B) 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, la cantidad total de agente de curado (B) en la composición final es, por ejemplo, del 2 por ciento en peso (% en peso) al 60% en peso, en base al peso total de los componentes (A) y (B) en la composición. En otra realización, la cantidad total de agente de curado (B) es, por ejemplo, del 10% en peso al 50% en peso, en base al peso total de los componentes (A) y (B).

En una realización, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes que comprende

- (A) de 90 a 110 partes en peso, preferiblemente 100 partes en peso, de un diglicidiléter de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 180 a aproximadamente 190, y
- (B) un agente de curado, que consiste de

- (a) de 18 a 26 partes en peso, preferiblemente de 20 a 24 partes en peso, de dietiltoluendiamina, y
- (b) de 1 a 5 partes en peso, preferiblemente de 2 a 4 partes en peso, de un compuesto de clatrato obtenido haciendo reaccionar 1,1,2,2-tetraquis(4 hidroxifenil)etano como molécula huésped y 2-etil-4-metilimidazol como molécula huésped.

La composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes de acuerdo con la presente invención puede contener por lo menos un relleno (C) generalmente usado en sistemas de aislamiento, que se selecciona del grupo que consiste de polvo metálico, harina de madera, polvo de vidrio, perlas de vidrio, óxidos semimetálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nitratos semimetálicos y metálicos, carburos semimetálicos y metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos y minerales naturales o sintéticos.

Un relleno preferido (C) se selecciona del grupo que consiste de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, nitrato de silicio, nitratos de boro, nitrato de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomita, tiza, carbonato de calcio, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita. Se prefiere especialmente el cuarzo, sílice, wollastonita o carbonato cálcico.

El material de relleno puede recubrirse opcionalmente, por ejemplo, con un silano o un siloxano conocido en la técnica para el recubrimiento de materiales de relleno, ya sea antes de que se añada el relleno a la composición de resina epoxi, o alternativamente, añadiendo el relleno y el material de recubrimiento a la composición de resina epoxi, después de lo cual se forma el relleno revestido en la composición.

La cantidad de relleno (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, la cantidad de relleno (C) es, por ejemplo, del 30 por ciento en peso (% en peso) al 75% en peso, en base al peso total de la composición de resina epoxi termoendurecible. 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 de resina epoxi termoendurecible. 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 de resina epoxi termoendurecible.

5 Pueden seleccionarse aditivos adicionales de coadyuvantes de procesamiento para mejorar las propiedades reológicas de la resina de mezcla líquida, compuestos hidrófobos que incluyen siliconas, agentes humectantes/dispersantes, plastificantes, diluyentes reactivos o no reactivos, flexibilizadores, aceleradores, antioxidantes, absorbentes de luz, pigmentos, retardantes de llama, fibras y otros aditivos usados generalmente en aplicaciones eléctricas. Estos aditivos son conocidos por el experto en la técnica.

10 En el caso de que la composición se use para la preparación de artículos curados distintos de los sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica, por ejemplo, la preparación de artículos compuestos o recubrimientos para reactores de núcleo de aire, puede omitirse el relleno (C).

La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención está libre de R42 y libre de SVHC, y se distingue por una vida útil prolongada y una alta reactividad a temperaturas de procesamiento elevadas.

15 La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención puede usarse ventajosamente para la fabricación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, por ejemplo, artículos revestidos obtenidos de procesos de fundición, revestimiento, encapsulación e impregnación, como fundición por gravedad, fundición al vacío, gelificación a presión automática (APG), gelificación a presión al vacío (VPG), devanado de filamentos, pultrusión e infusión, que muestran buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas, por ejemplo, aislantes, casquillos, paneles de conmutación y transformadores de instrumentos, o transformadores de distribución de tipo seco, aislantes de núcleo hueco, o aislantes compuestos.

20 La composición de la invención también puede usarse como adhesivo, o para la fabricación de otros artículos curados, por ejemplo, artículos compuestos, como tuberías de agua y recipientes de agua, o recubrimientos para reactores de núcleo de aire mediante impregnación por goteo o impregnación a presión al vacío (VPI).

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de artículos curados, en donde se usa una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes, dicha composición de resina epoxi

- 30 (A) por lo menos una resina epoxi, y
(B) por lo menos un agente de curado, que comprende

- 35 (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
(b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido haciendo reaccionar un tetraquisfenol de la fórmula (1) mencionada anteriormente, o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de la fórmula (2) mencionada anteriormente como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazol como molécula huésped, en donde se aplican las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente.

40 En una realización, los artículos curados son, por ejemplo, sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica que se preparan mediante procesos de fundición, revestimiento, encapsulación e impregnación, como fundición por gravedad, fundición al vacío, gelificación a presión automática (APG), gelificación a presión al vacío (VPG), infusión y similares.

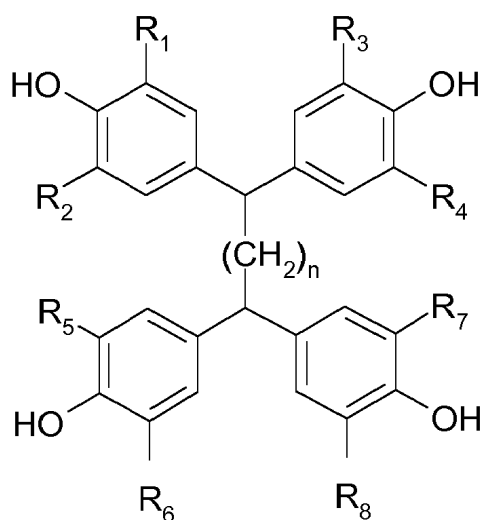
45 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de un sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica mediante un proceso de fundición, revestimiento, encapsulación o impregnación, en donde se usa una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes, dicha composición de resina epoxi comprendiendo

- 50 (A) por lo menos una resina epoxi, y
(B) por lo menos un agente de curado, que comprende

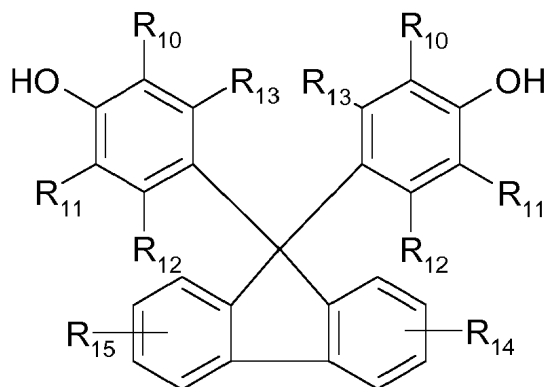
- 55 (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
(b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido haciendo reaccionar un tetraquisfenol de fórmula (1)

60

65



un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula (2)



un ácido isotáltico de la fórmula como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazolío como molécula huésped, en donde,

40 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} y R_{11} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o halógeno, R_{12} , R_{13} , R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , y

45 n es el número 0, 1, 2 o 3, en el que se aplican las definiciones y preferencias proporcionadas anteriormente.

El por lo menos un compuesto de clatrato (b) está disponible comercialmente y/o puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se. Estos procesos se describen, por ejemplo, en la US-A-5364977, US-A-6727325, JP-A-2012232994, JP-A-2007039449 y CN-A-102875470. Los productos comercialmente disponibles son, por ejemplo, TEP-2E4MHZ de Nippon Soda, un compuesto de clatrato preparado a partir de 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano y 2-etil-4-metilimidazol; HIPA-2P4MHZ de Nippon Soda, un compuesto de clatrato preparado a partir de ácido 5-hidroxiisoftáltico y 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol; HIPA-2E4MHZ de Nippon Soda, un compuesto de clatrato preparado a partir de ácido 5-hidroxiisoftáltico y 2-etil-4-metilimidazol; y AN-110 de Nippon Soda, un compuesto de clatrato preparado a partir de 9,9-Bis(4-hidroxifenil)fluoreno y 2-etil-4-metilimidazol.

La APG permite la preparación de un producto de fundición elaborado de una resina epoxi en un corto período de tiempo endureciendo y formando la resina epoxi. En general, un aparato de APG para realizar el proceso de APG incluye un par de moldes (en lo sucesivo denominado molde), un tanque de mezcla y desgasificación de resina conectado al molde a través de una tubería, y un sistema de apertura y cierre para abrir y cerrar el molde.

En un proceso de APG típico, un conductor de metal o un inserto, que se precalienta y se seca, se coloca en el molde localizado en una cámara de vacío. Después de cerrar el molde mediante un sistema de apertura y cierre, la composición de resina epoxi se inyecta en el molde desde una entrada localizada en la parte inferior del molde aplicando presión al tanque de mezclado de la resina. Antes de la inyección, la composición de resina se mantiene normalmente a una temperatura moderada de 40 a 60° C para asegurar una vida útil adecuada (tiempo de

uso de la resina epoxi), mientras que la temperatura del molde se mantiene a aproximadamente 120° C o más para obtener los productos de fundición en un tiempo razonablemente corto. Después de la inyección de la composición de resina epoxi en el molde caliente, la composición de resina cura mientras que la presión aplicada a la resina epoxi en el tanque de mezclado de la resina se mantiene a aproximadamente de 0,1 a 0,5 MPa.

Los productos de fundición grandes hechos de más de 10 kg de resina pueden producirse convenientemente mediante el proceso de APG en un tiempo corto, por ejemplo, de 20 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 resina epoxi.

En una realización del proceso inventivo, los mencionados artículos curados son sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, que se preparan mediante procesos de fundición, revestimiento, encapsulación e impregnación, por ejemplo, fundición por gravedad, fundición al vacío, gelificación automática a presión (APG), gelificación a presión al vacío (VPG), bobinado de filamentos, pultrusión e infusión.

En otra realización del proceso inventivo, los artículos curados son artículos compuestos, como tuberías de agua y recipientes de agua, o recubrimientos para reactores de núcleo de aire.

En una realización preferida, los sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica se preparan mediante gelificación a presión automática (APG), o fundición al vacío, especialmente mediante gelificación a presión automática (APG).

Las composiciones de resina epoxi de acuerdo con la presente invención se distinguen, en particular, por una larga vida útil y una alta reactividad a temperaturas de procesamiento elevadas. Las propiedades son similares a las propiedades de las composiciones epoxi conocidas basadas en el curado con anhídrido sensibilizante respiratorio, que se usan principalmente para la preparación de sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica. Por lo tanto, las composiciones inventivas son adecuadas para reemplazar las composiciones de la técnica anterior en estas aplicaciones. Además, en aplicaciones de fundición, una temperatura máxima exotérmica más baja permite controlar el perfil de curado, es decir, el frente de gelificación dentro del molde, como se conoce para las composiciones de resina epoxi basadas en curado con anhídrido.

La presente invención finalmente se refiere a los artículos curados obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la presente invención. La temperatura de transición vítrea del artículo curado está en el mismo intervalo que para las composiciones de resina epoxi termoendurecible a base de anhídrido curadas a alta temperatura conocidas, por ejemplo, en el intervalo de 70° C a 150° C. La resistencia a la tracción del artículo curado es de 70 MPa o mayor.

En particular, los artículos preparados de acuerdo con el proceso inventivo se usan en aplicaciones de paneles de conmutación de media y alta tensión, como transformadores de instrumentos de media y alta tensión, como aislantes de postes, y como casquillos y transformadores.

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 refieren a partes en volumen en una proporción de kilogramos a litros.

Descripción de ingredientes:

ARALDITE® MY 740: resina epoxi de bisfenol-A diglicidiléter con un equivalente epoxi de 180-190 g/eq. Proveedor: Huntsman.

DETD: dietiltoluendiamina. Proveedor: Lonza.

Acelerador DY 9577: complejo de tricloruro de boro octildimetilamina. Proveedor: Huntsman.

ARADUR® HZ 5933: solución de complejo de trifluoruro de boro isoforondiamina en metanol. Proveedor: Huntsman. Antes de su uso, el complejo de trifluoruro de boro isoforondiamina cristalino seco se aísla de su solución por evaporación de metanol a 50° C al vacío.

2,4-EMI: 2-etil-4-metilimidazol. Proveedor: BASF.

ARALDITE® CY 228: resina epoxi de bisfenol A diglicidiléter modificada con un epoxi equivalente de 188-200 g/eq. Proveedor: Huntsman.

ARADUR® HY 918-1: Endurecedor anhídrido que consiste de varios isómeros de anhídrido metiltetrahidroftálico. Proveedor: Huntsman.

Acelerador DY 062: amina terciaria, catalizador. Proveedor: Huntsman.

5 W12 (relleno): flor de harina de sílice con un tamaño medio de partícula de 16 micrones. Proveedor: Quarzwerke.

TEP-2E4MHZ: clatrato preparado a partir de 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano como molécula huésped y 2-etil-4-metilimidazol como molécula huésped. Proveedor: Nippon Soda Japan.

10 Ejemplo 1a:

Se dispersan 3,0 g de TEP-2E4MHZ en 100,0 g de ARALDITE® MY 740 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos mediante un agitador dispersor. Se añaden 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente a la dispersión obtenida en el plazo de 2 minutos bajo agitación con un agitador de palas.

15 Ejemplo 1b:

20 Se dispersan 3,0 g de TEP-2E4MHZ en 100,0 g de ARALDITE® MY 740 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos mediante un agitador dispersor. Se añaden 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente a la dispersión obtenida en el plazo 2 minutos bajo agitación con un agitador de palas. Tras la adición de 190,2 g de W12 a la composición, se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

Ejemplo 2b:

25 Se dispersan 3,0 g de TEP-2E4MHZ en 100,0 g de ARALDITE® MY 740 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos mediante un agitador dispersor. Se añaden 20 g de DETDA a temperatura ambiente a la dispersión obtenida en el plazo de 2 minutos bajo agitación con un agitador de palas. Tras la adición de 184,5 g de W12 a la composición, se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

30 Ejemplo comparativo 1a:

35 Se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740 y 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos con agitación con un agitador de palas.

Ejemplo comparativo 2a:

40 Se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740, 23,8 g de DETDA y 1,0 g de 2,4-EMI a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos con agitación con un agitador de palas.

Ejemplo comparativo 3a:

45 Se dispersa 1,0 g de complejo de isoforondiamina de trifluoruro de boro aislado, aislado de ARADUR® HZ 5933, en 100,0 g de ARALDITE® MY 740 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos mediante un agitador dispersor. Se añaden 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente a la dispersión obtenida en el plazo de 2 minutos bajo agitación con un agitador de palas.

Ejemplo comparativo 4a:

50 El acelerador DY 9577 se calienta en un horno a 40° C durante 30 min. Posteriormente, se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740, 23,8 g de DETDA y 1,0 g de acelerador calentado DY 9577 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos con agitación con un agitador de palas.

55 Ejemplo comparativo 1b:

Se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740 y 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente en el plazo de 2 minutos con agitación con un agitador de palas. Se añaden 186,0 g de W12 a la mezcla obtenida y se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla reactiva se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

60 Ejemplo comparativo 2b:

65 Se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740, 23,8 g de DETDA y 1,0 g de 2,4-EMI en la habitación en el plazo de 2 minutos con agitación con un agitador de palas. Se añaden 187,2 g de W12 a la mezcla obtenida y se continúa mezclando durante 5 minutos.

Ejemplo comparativo 3b:

5 Se dispersa 1,0 g de complejo de isoforondiamina de trifluoruro de boro aislado, aislado de ARADUR® HZ 5933, en 100,0 g de ARALDITE® MY 740 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos mediante un agitador dispersor. Se añaden 23,8 g de DETDA a temperatura ambiente a la dispersión obtenida en el plazo de 2 minutos bajo agitación con un agitador de palas. Tras la adición de 187,2 g de W12 a la composición, se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

10 Ejemplo comparativo 4b:

15 El acelerador DY 9577 se calienta en un horno a 40° C durante 30 min. Posteriormente, se mezclan 100,0 g de ARALDITE® MY 740, 23,8 g de DETDA y 1,0 g de acelerador calentado DY 9577 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos con agitación con un agitador de palas. Tras la adición de 187,2 g de W12 a la composición, se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla reactiva se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

Ejemplo comparativo 5b:

20 Se mezclan 100,0 g de ARALDITE® CY 228, 85,0 g de ARADUR® HY 918-1 y 0,8 g de acelerador DY 062 a temperatura ambiente en el plazo de 5 minutos con agitación con un agitador de palas. A la mezcla obtenida se le añaden 279,0 g de W12 y se continúa mezclando durante 5 minutos. La mezcla reactiva se calienta ligeramente a 60° C para facilitar el llenado del tubo normal de gel.

25 Los tiempos de gel de las mezclas reactivas obtenidas de acuerdo con los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores se determinan con una norma de gel/temporizador de gel a 80° C y 140° C de acuerdo con ISO 9396.

Tabla 1: Datos de prueba de composiciones sin relleno

Ejemplo	Comp Ej 1a	Comp Ej 2a	Comp Ej 3a	Comp Ej 4a	Ej 1a
Tiempo de gel a 80°C ¹⁾ [min]	358	90	84	353	134
Tiempo de gel a 140°C ¹⁾ [min]	33	10.5	4.1	28.5	6.7
Ea ⁹⁾ [kJ/mol]	48.1	43.4	61.0	50.8	60.5
1) ISO 9396; Método de norma de gel					

Tabla 2: Datos de prueba de composiciones con relleno

Ejemplo	Comp Ej 1b	Comp Ej 2b	Comp Ej 3b	Comp Ej 4b	Comp Ej 5b	Ej 1b	Ej 2b
Tiempo de gel 80°C ¹⁾ [min]	243	92.5	131	272	120	142	151
Tiempo de gel 140°C ¹⁾ [min]	33	11.2	15	31.3	5	6.7	5.7
Ea [kJ/mol]	40.3	42.6	43.8	43.7	64.2	61.7	66.2
Tg ²⁾ [°C] 1 st /2 nd run					107/111	98/105	111/116
Resistencia a la tracción ³⁾ [MPa]					76	81	79
Alargamiento a la rotura ³⁾ [%]					0.93	1.02	1.1
K _{1C} ¹⁰⁾ [MPa √ m]					2.06	2.13	
G _{1C} ⁴⁾ [J/m ²]					374	403	
CTE ⁵⁾ [10 ⁻⁶ /K]					40	39	40
T [°C] al 5% de pérdida de peso ⁶⁾					370	375	
ε _r a 25°C ¹¹⁾					3.9	4.3	4.2
Resistencia a conductividad ⁷⁾					CTI>600-<1mm	CTI>600-<1mm	

(continuación)

Ejemplo	Comp Ej 1b	Comp Ej 2b	Comp Ej 3b	Comp Ej 4b	Comp Ej 5b	Ej 1b	Ej 2b
Temp. de rotura simulada ⁸⁾ [°C]					4	-10	
<p>1) ISO 9396; Método de norma de gel 2) Temperatura de transición vítrea; IE 1006; Calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822e (rango: 20 a 250° C a 10° C min-1) 3) ISO 527 4) Energía de fractura; prueba de doble torsión (método de prueba patentado por Huntsman) 5) Coeficiente de expansión térmica; ISO 11359-2 6) TGA; Temperatura donde la pérdida de peso alcanza el 5%; aumento de temperatura dT/dt = 20 K/min 7) Índice de seguimiento comparativo; IEC 60112 8) La temperatura de fisura simulada se describe en las columnas 9 y 10 de US-A-6638667, y se calcula de acuerdo con la fórmula</p> $RI = -498.08 \bullet Z^{0.18480390} \bullet G^{0.194114601} \bullet (A-18)^{-0.391334273} \bullet T^{-0.158387791} + 224,25$ <p>en donde RI significa temperatura de rotura simulada en °C Z significa alargamiento a la rotura en % G significa G_{1c} en J/m²; A significa CTE en 10⁻⁶/K T significa T_g en °C</p> <p>9) Ea = (ln ((tiempo de gel a 80° C)/min) - ln ((tiempo de gel a 140° C)/min))/(1/(80° C + 273° C)*K° C-1/(140° C + 273° C) * K° C) * 8,31 J/(mol * K)/1000J/kJ 10) Factor de intensidad de esfuerzo crítico modo I; prueba de doble torsión (método de prueba patentado por Huntsman) 11) IEC 60250</p>							

5 Como se indica en la Tabla 1, la composición inventiva del Ejemplo 1a muestra una buena vida útil, como puede verse en el tiempo de gel a 80° C, y una alta reactividad, como puede verse en el tiempo de gel a 140° C, mientras que la reactividad y la vida útil de las composiciones de los ejemplos comparativos 1a y 2a, respectivamente, son insuficientes.

10 La composición del Ejemplo Comparativo 3a de acuerdo con la US-A-4775736 muestra una alta reactividad, pero una vida útil insuficiente, como puede verse en los tiempos de gel a 140° C y 80° C, respectivamente. La composición del Ejemplo comparativo 4a no satisface los requisitos en cuanto a reactividad y vida útil.

15 Como se indica en la Tabla 2 para las composiciones que contienen un relleno, la composición inventiva del Ejemplo 1b muestra una buena vida útil, como puede verse en el tiempo de gelificación a 80° C, y una alta reactividad, como puede verse en el tiempo de gelificación a 140°C, mientras que la reactividad y la vida útil de las composiciones de los Ejemplos Comparativos 1b y 2b, respectivamente, son insuficientes.

20 La composición con relleno del Ejemplo Comparativo 3b de acuerdo con la US-A-4775736 muestra poca reactividad, mientras que la vida útil se mueve en un intervalo aceptable, como puede verse en los tiempos de gel a 140° C y 80° C, respectivamente. La composición con relleno del Ejemplo Comparativo 4b no satisface los requisitos en cuanto a reactividad y vida útil.

25 La composición del Ejemplo Comparativo 5b representa un sistema del estado de la técnica que muestra una alta reactividad combinada con una vida útil suficiente, como puede verse en los tiempos de gel a 140° C y 80° C. Sin embargo, la mencionada composición se basa en el curado con anhídrido, lo que hoy en día no se desea.

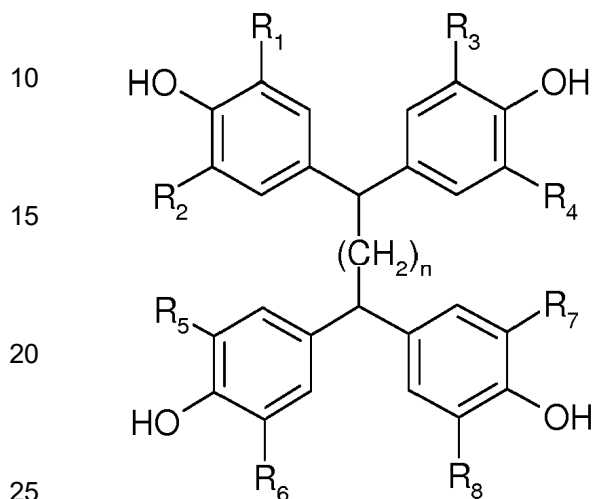
30 Las composiciones de los Ejemplos 1b y 2b demuestran que el enfoque de acuerdo con la presente invención proporciona composiciones epoxi termoendurecibles que muestran una buena vida útil a 80° C y, al mismo tiempo, una alta reactividad a 140° C, incluso en presencia de un relleno. Ventajosamente, las composiciones de la invención están libres de la etiqueta R 42 y no son tóxicas.

35 Las composiciones inventivas de los Ejemplos 1b y 2b muestran un nivel de Tg similar al de la composición del Ejemplo Comparativo 5b, e incluso propiedades mecánicas ligeramente mejoradas (mayor resistencia a la tracción, mejor alargamiento a la rotura y energía de rotura ligeramente mayor). En resumen, las propiedades mecánicas ligeramente mejoradas se suman a una resistencia a la rotura por ciclo térmico significativamente mejorada de -10° C en lugar de 4° C como se demuestra en el Ejemplo 1b.

REIVINDICACIONES

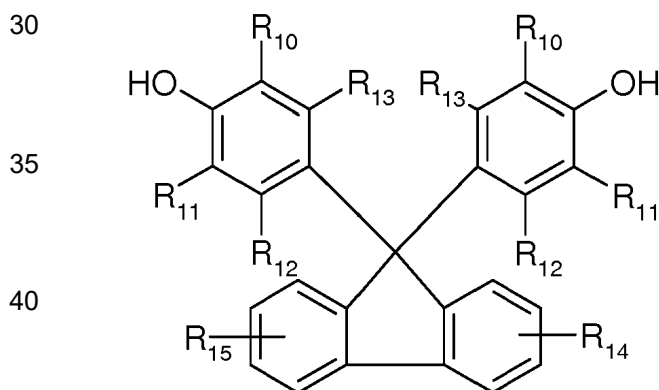
1. Un agente de curado para resinas epoxi termoendurecibles que comprende

- 5 (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
 (b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido mediante la reacción de un tetraquisfenol de fórmula



(1),

o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula



(2),

como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazol como molécula huésped, en donde,

- 50 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} y R_{11} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o halógeno, R_{12} , R_{13} , R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , y n es el número 0, 1, 2 o 3.

55 2. El agente de curado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amina aromática (a) que contiene por lo menos dos grupos amino es una diamina aromática estéricamente impedida que porta un sustituyente en por lo menos una posición orto para cada grupo amino.

60 3. El agente de curado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la amina aromática (a) que contiene por lo menos dos grupos amino se selecciona del grupo de 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno, 1-etil-3,5-diisopropil-2,6-diaminobenceno, 1,3,4,6-tetrametil-2,5-diaminobenceno, 1,4-dimetil-3,6-dietil-2,5-diaminobenceno, 4,4'-metilénbis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilénbis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilénbis(2-metil-6-etilanilina), 2,4,6-tri(metil)-1,3-diaminobenceno, 3,5-di(metil)-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(etil)-2,4-diaminotolueno, 3-metil-5-etil-2,4-diaminotolueno, 3,5-di(metil)-2,6-diaminotolueno, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra(metil)bifenilo, 4,4'-etilidénbis[2,6-di(metil)anilina], 4,4'-metilénbis[2,6-di(etil)anilina] y dietiltoluen diamina, como 3,5-dietil-2,4-

65

diaminotolueno o 3,5-dietil-2,6-diaminotolueno, o una mezcla de los mismos.

4. El agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la amina aromática (a) que contiene por lo menos dos grupos amino es dietiltolendiamina, como 3,5-dietil-2,4-diaminotolueno o 3,5-dietil-2,6-diaminotolueno o una mezcla de los mismos.

5. El agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que n en la fórmula (1) es el número 0 o 1.

6. El agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la molécula huésped del compuesto clatrato (b) se selecciona del grupo de 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3-metil-4-hidroxifenil)etano, 1,1,2,2-tetraquis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)etano y 1,1,2,2-tetraquis(3-cloro-4-hidroxifenil)etano.

7. El agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la molécula huésped del compuesto clatrato (b) es 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno.

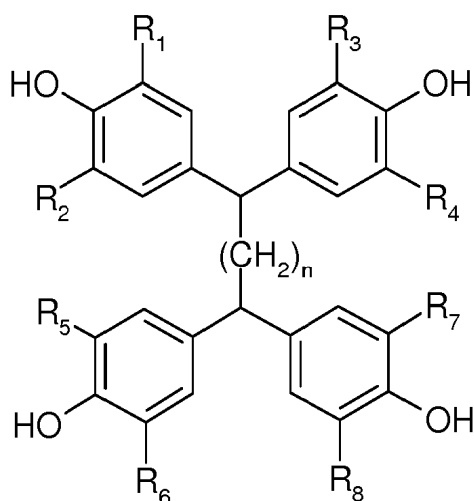
8. El agente de curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la molécula huésped del compuesto de clatrato (b) se selecciona del grupo de imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-n-propilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-isopropil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 1,2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 1-dodecil-2-metilimidazol o 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di(2-cianoetoxi)metilimidazol, especialmente, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-isopropil-2-metilimidazol, 2-fenilimidazol y 1-bencil-2-metilimidazol.

9. El agente de curado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la molécula huésped del compuesto de clatrato (b) es 2-etil-4-metilimidazol o 2-metilimidazol.

10. Una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes que comprende

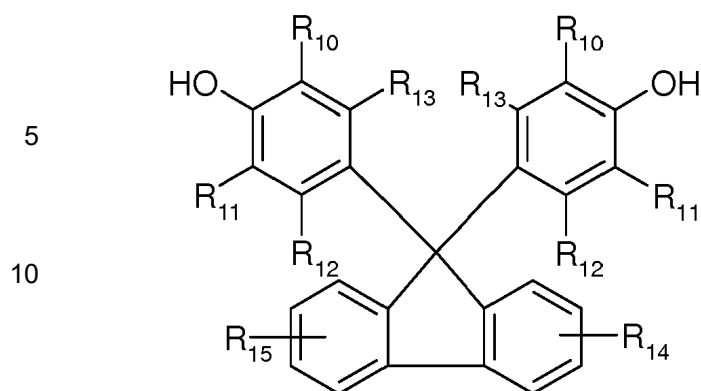
- (A) por lo menos una resina epoxi, y
- (B) por lo menos un agente de curado, que comprende

- (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y
- (b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido mediante la reacción de un tetraquisfenol de fórmula



(1),

o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula



como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazol como molécula huésped, en donde,

20 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} y R_{11} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 o halógeno, R_{12} , R_{13} , R_{14} y R_{15} son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 , y n es el número 0, 1, 2 o 3.

25 **11.** La composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende

(A) de 90 a 110 partes en peso de un diglicidiléter de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 180 a aproximadamente 190, y

30 (B) un agente de curado, que consiste de

(a) de 18 a 26 partes en peso de dietiltoluendiamina, y

(b) de 1 a 5 partes en peso de un compuesto de clatrato obtenido haciendo reaccionar 1,1,2,2-tetraquis(4 hidroxifenil)etano como molécula huésped y 2-etil-4-metilimidazol como molécula huésped.

35 **12.** La composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, que comprende además

40 (C) por lo menos una relleno seleccionada del grupo que consiste de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomita, tiza, carbonato de calcio, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita, que puede recubrirse opcionalmente con un silano o un siloxano.

45 **13.** Un proceso para la preparación de un artículo curado, en el que se usa una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes de acuerdo con la reivindicación 1.

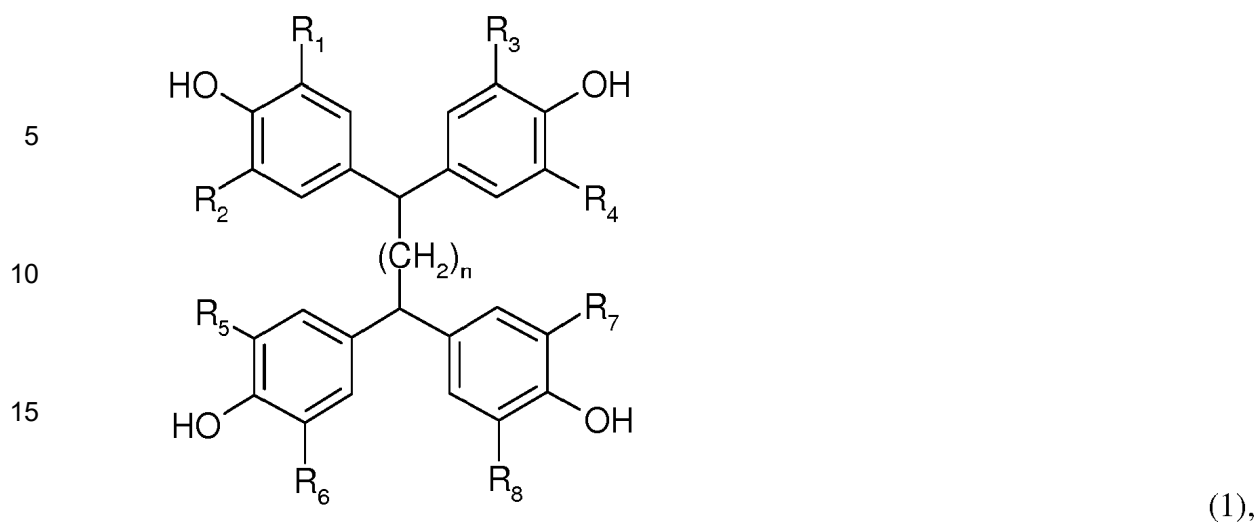
50 **14.** Un proceso para la preparación de un sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica mediante un proceso de fundición, revestimiento, encapsulación o impregnación, en el que se usa una composición de resina epoxi termoendurecible de múltiples componentes, dicha composición de resina epoxi comprendiendo

(A) por lo menos una resina epoxi, y

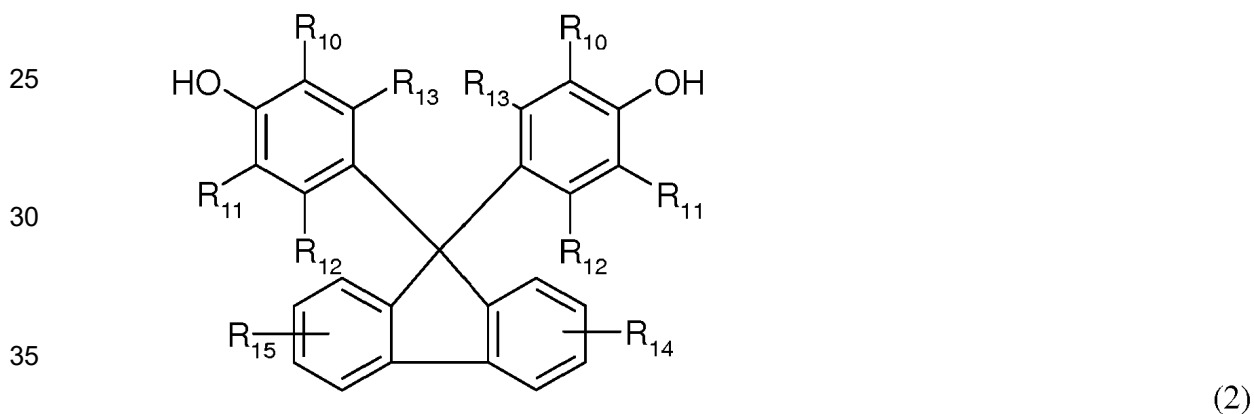
(B) por lo menos un agente de curado, que comprende

55 (a) por lo menos una amina aromática que contiene por lo menos dos grupos amino, y

(b) por lo menos un compuesto de clatrato obtenido mediante la reacción de un tetraquisfenol de fórmula



o un 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno de fórmula



como molécula huésped y un imidazol o un derivado de imidazol como molécula huésped, en donde,

45
50

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, o fenilo que está sin sustituir o sustituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno, R₁₂, R₁₃, R₁₄ y R₁₅ son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y n es el número 0, 1, 2 o 3.

55

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica se prepara mediante gelificación a presión automática (APG).

16. El artículo curado obtenido por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.

17. El uso del artículo curado de acuerdo con la reivindicación 16, en aplicaciones de panel de conmutación de media y alta tensión, como transformadores de instrumentos de media y alta tensión, como aislantes de poste, y como casquillos y transformadores.