



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 676**

51 Int. Cl.:
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
H01B 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00918765 .9**
86 Fecha de presentación : **06.03.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1165688**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54 Título: **Composición endurecible con combinación especial de propiedades.**

30 Prioridad: **16.03.1999 CH 485/99**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Beisele, Christian**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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

Composición endurecible con combinación especial de propiedades.

5 La presente invención se refiere a composiciones endurecibles, a su uso, por ejemplo como resinas coladas para la producción de transformadores en seco y otras piezas eléctricas, así como a los productos reticulados que pueden obtenerse mediante el endurecimiento de las composiciones, que se caracterizan porque presentan simultáneamente las características de buena inhibición de llama, alta resistencia mecánica así como pérdidas dieléctricas reducidas a altas temperaturas de funcionamiento.

10 Los transformadores en seco (variación de intensidades de hasta aproximadamente 40 kV) están dotados con un bobinado cuya cubierta está compuesta de una resina sintética eléctricamente aislante. Además de para el aislamiento, la envoltura de resina sintética también debe contribuir a la resistencia mecánica de los bobinados, así como presentar propiedades inhibitorias de llama.

15 Los factores críticos para una resina de cubierta para transformadores de alta intensidad son el índice de oxígeno para la combustibilidad, la temperatura a la que el factor de pérdida dieléctrica $\tan\delta$ asciende al 25% a 50 Hz y el valor del índice de agrietamiento como medida para la resistencia al cambio de temperaturas.

20 Se conocen bien las resinas coladas inhibitorias de llama para el relleno de transformadores en seco y generalmente se basan en resinas epoxídicas de bisfenol A, materiales de relleno de refuerzo y productos ignífugos. Así se describen en el documento US-A-3.202.947 composiciones inhibitorias de llama para transformadores en seco, que contienen diglicidil éter de bisfenol A, ácido hexahidroftálico, óxido de aluminio hidratado y fosfatos de tris(cloroalquilo).

25 También se conocen sistemas de resinas cicloalifáticas. En el documento US-A-4.009.141 se describen composiciones endurecibles eléctricamente aislantes, compuestas de anhídridos de ácidos dicarboxílicos y resinas epoxídicas cicloalifáticas seleccionadas, que se refuerzan con altos grados de relleno de silicatos de zirconio y que contienen óxido de aluminio hidratado finamente dividido como segundo material de relleno adicional. Son adecuados para el aislamiento mediante revestimiento de piezas eléctricas, tales como por ejemplo de piezas de transformador metálicas, o boquillas de paso de transformador (aisladores de transmisión para transformador, "transformer bushings").

30 También se describen en el documento FR 2 630 578 B1 composiciones endurecibles, inhibitorias de llama para transformadores en seco. Éstas contienen al menos el 20% en peso de hidróxido de aluminio pretratado con respecto a la composición total compuesta de resina, endurecedor y aditivos de refuerzo. En este contexto, pretratado significa que se elimina del hidróxido de aluminio mediante tratamiento térmico aproximadamente del 0,5 al 10% en peso de agua, con respecto al peso original antes de la eliminación de agua.

35 Dado que en estos sistemas aumenta mucho el factor de pérdida dieléctrica $\tan\delta$ con el aumento de temperatura, estos sistemas no son adecuados para transformadores con altas temperaturas de funcionamiento.

40 Por tanto existe la necesidad de formulaciones de resina colada, que presenten simultáneamente las características de inhibición de llama, baja pérdida dieléctrica y buenas propiedades mecánicas, especialmente un buen comportamiento en caso de grietas.

45 Este problema puede ahora solucionarse, usando sistemas cicloalifáticos que contienen polímeros núcleo/corteza (core/shell), tales como se describen en el documento EP 0 578 613 A2. Se encontró que se obtienen pastas de relleno mediante la adición de materiales de relleno determinados en razones determinadas y porcentajes determinados, que se caracterizan tanto por una escasa fragilidad como por un bajo valor de $\tan\delta$ y además por buena inhibición de llama.

50 Por tanto son objeto de la presente invención composiciones endurecibles que contienen

- (a) una resina epoxídica cicloalifática líquida a TA y un polímero core/shell suspendido en la misma,
- (b) un anhídrido de ácido policarboxílico y
- (c) materiales de relleno,

55 caracterizadas porque la composición es inhibitoria de llama debido a que están contenidos dos materiales de relleno (c1) y (c2) diferentes, estando constituido el material de relleno (c1) de tal modo que puede liberar agua a temperaturas crecientes, partiendo de TA, ascendiendo el porcentaje de cantidad de los materiales de relleno (c1) y (c2) en total a desde el 58 hasta el 73% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes (a), (b), (c1) y (c2), y ascendiendo la razón en peso de los materiales de relleno (c1) con respecto a (c2) a desde 1 con respecto a 3 hasta 1 con respecto a 1.

65 En el caso de las composiciones según la invención se trata de sistemas de resinas de media a alta viscosidad, que pueden endurecerse mediante calor. En el estado endurecido se trata de materiales duroplásticos de rigidez relativamente alta con una temperatura de transición vítrea de desde aproximadamente 80 hasta 140°C.

ES 2 276 676 T3

El término “resina epoxídica cicloalifática” significa en el contexto de esta invención, todas las resinas epoxídicas con unidades estructurales cicloalifáticas, es decir comprende tanto compuestos de glicidilo y compuestos de β -metilglicidilo cicloalifáticos como resinas epoxídicas a base de óxidos de cicloalquileo. Por “líquido a temperatura ambiente (TA)” se entienden compuestos fáciles de colar, de de baja a media viscosidad respectiva (viscosidad inferior a aproximadamente 20000 mPa·s), líquidos a 25°C.

Compuestos de glicidilo y compuestos de β -metilglicidilo cicloalifáticos adecuados son los ésteres glicídlicos y ésteres β -metilglicídlicos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metil-tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 3-metilhexahidroftálico y ácido 4-metilhexahidroftálico.

Resinas epoxídicas cicloalifáticas adecuadas adicionales son los diglicidil éteres y β -metilglicidil éteres de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,2-dihidroxiciclohexano, 1,3-dihidroxiciclohexano y 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,1-bis(hidroximetil)-ciclohex-3-eno, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano y bis(4-hidroxiciclohexil)sulfona.

Ejemplos de resinas epoxídicas con estructuras de óxido de cicloalquileo son bis(2,3-epoxyciclopentil)éter, 2,3-epoxyciclopentilglicidil éter, 1,2-bis(2,3-epoxyciclopentil)etano, dióxido de vinilciclohexeno, carboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3',4'-epoxi-6'-metilciclohexano, adipato de bis(3,4-epoxyciclohexilmetilo) y adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo).

Resinas epoxídicas cicloalifáticas preferidas son bis(4-hidroxiciclohexil)metanodiglicidil éter, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propanodiglicidil éter, éster diglicídlico del ácido tetrahidroftálico, éster diglicídlico del ácido 4-metil-tetrahidroftálico, éster diglicídlico del ácido 4-metilhexahidroftálico, carboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexano y especialmente éster diglicídlico del ácido hexahidroftálico.

También pueden usarse las resinas epoxídicas cicloalifáticas en combinación con resinas epoxídicas alifáticas. Como “resinas epoxídicas alifáticas” pueden utilizarse productos de epoxidación de ésteres de ácidos grasos insaturados. Preferiblemente, se utilizan compuestos que contienen epóxido, que se derivan de mono y poliácidos grasos con de 12 a 22 átomos de C y un índice de yodo entre 30 y 400, tales como por ejemplo ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaidínico, ácido licánico, ácido araquidónico y ácido clupanodon. Son adecuados, por ejemplo, los productos de epoxidación de aceite de soja, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de tung, aceite de oiticica, aceite de cártamo, aceite de adormidera, aceite de cañamón, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, triglicéridos poliinsaturados, triglicéridos a partir de plantas Euphorbia, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de huesos de aceituna, aceite de almendra, grasa de Ceiba, aceite de avellana, aceite de hueso de albaricoque, aceite de hayuco, aceite de altramuces, aceite de maíz, aceite de sésamo, aceite de pepita de uva, aceite de lallemantia, aceite de ricino, aceite de arenque, aceite de sardinas, aceite de menhaden, aceite de ballena, resina de leñas celulósicas y derivados que se derivan de los mismos. Además, también son adecuados los derivados altamente insaturados, que pueden obtenerse mediante reacciones de deshidratación posteriores de estos aceites.

Los dobles enlaces olefínicos de los restos de ácido graso insaturados de los compuestos indicados anteriormente, pueden epoxidarse según métodos conocidos, por ejemplo, mediante la reacción con peróxido de hidrógeno, dado el caso en presencia de un catalizador, un hidroperóxido de alquilo o un perácido, tal como por ejemplo ácido perfórmico o ácido peracético. En el contexto de la invención, pueden usarse para el componente (a) tanto los aceites completamente epoxidados como los derivados parcialmente epoxidados, que además contienen dobles enlaces libres.

Preferiblemente, se usan aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado.

Las resinas epoxídicas cicloalifáticas se utilizan en combinación con resinas epoxídicas alifáticas, de manera que la razón en peso conveniente del componente cicloalifático con respecto al alifático asciende a entre 1 con respecto a 0 y 0,6 con respecto a 0,4.

Las resinas epoxídicas cicloalifáticas utilizadas según la invención contienen en forma suspendida el denominado polímero core/shell como mediador de la tenacidad. A este respecto, los mediadores de la tenacidad pueden ser sólidos o líquidos en el estado inicial. No pueden presentar ningún grupo reactivo, que pudiera reaccionar con los grupos epoxídicos de la resina epoxídica correspondiente. Preferiblemente, se usan mediadores de la tenacidad sólidos. Éstos ofrecen la ventaja de que tanto el tamaño de partícula como el porcentaje de la fase mediada de la tenacidad están fijados en la suspensión. En el caso de los mediadores de la tenacidad líquidos, la segunda fase necesaria se forma por el contrario durante el endurecimiento de la resina epoxídica.

Por regla general, los polímeros core/shell tienen un núcleo (core) blando de un material elastomérico, que es insoluble en la resina epoxídica. Sobre éste está injertada una corteza (shell) de material polimérico, que no presenta grupos que pueden reaccionar con la resina epoxídica.

Ejemplos de elastómeros, que pueden utilizarse como material core, son polibutadieno, ésteres del ácido poliacrílico y del ácido polimetacrílico así como sus co o terpolímeros con poliestireno, poliacrilonitrilo o polisulfuro.

Ejemplos de materiales shell poliméricos son poliestireno, poliacrilonitrilo, homo, di o terpolímeros de poliacrilato y metacrilato o terpolímeros de estireno/acrilonitrilo/metacrilato de glicidilo.

ES 2 276 676 T3

Se prefieren suspensiones que contienen un polímero core/shell sólido.

El tamaño de tales partículas core/shell asciende convenientemente a de 0,05 a 30 μm , preferiblemente de 0,05 a 15 μm . Especialmente, se obtienen partículas core/shell con un tamaño inferior a 1 μm para su aplicación.

Los polímeros core/shell pueden producirse por ejemplo según el modo descrito en el documento US-A 4.419.496 o en el documento EP-A 0 045 357.

DE manera especialmente preferible se utilizan los polímeros core/shell, que contienen un núcleo de polibutadieno o polibutadieno/poliestireno. Preferiblemente, este material core está sólo parcialmente reticulado. Materiales core adicionales son poliacrilatos y polimetacrilatos, especialmente ésteres del ácido poliacrílico y del ácido polimetacrílico así como sus di o terpolímeros.

De manera especialmente preferible, la corteza se compone de polímeros a base de metacrilato de metilo, éster ciclohexílico del ácido metacrílico, ésteres butílico del ácido acrílico, estireno y metacrilonitrilo, pero especialmente a base de poli(metacrilato de metilo). La cantidad de mediador de la tenacidad en las suspensiones según la invención que contienen resina epoxídica alifática o cicloalifática, asciende a preferiblemente del 1 al 30% en peso, especialmente del 5 al 10% en peso, con respecto a la resina epoxídica.

Para el endurecimiento de las composiciones según la invención se usan anhídridos del ácido policarboxílico.

A este respecto, puede tratarse de anhídridos poliméricos alifáticos lineales, tales como por ejemplo poli(anhídrido del ácido polisebácico) o poli(anhídrido del ácido poliazelaico), o anhídridos del ácido carboxílico cíclicos.

Se prefieren especialmente los anhídridos del ácido carboxílico cíclicos.

Ejemplos de anhídridos del ácido carboxílico cíclicos son: anhídrido del ácido succínico, anhídrido metilmaleico, anhídrido del ácido itacónico, anhídrido del ácido succínico sustituido con alqueno, anhídrido del ácido dodecenil-succínico, anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido tricarbálico, aducto del anhídrido del ácido maleico en ciclopentadieno o metilciclopentadieno, aducto del ácido linoleico en anhídrido del ácido maleico, anhídridos del ácido endoalquilentetrahidroftálico alquilados, anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico y anhídrido del ácido tetra-hidroftálico, siendo adecuados de los dos últimos especialmente las mezclas isoméricas. Se prefieren especialmente el anhídrido del ácido hexahidroftálico y anhídrido del ácido metilhexahidroftálico.

Dado el caso, las composiciones según la invención pueden contener además un acelerador del endurecimiento. Se conocen aceleradores adecuados por el experto. Como ejemplos se nombran: complejos de aminas, especialmente aminas terciarias, con tricloruro de boro o trifluoruro de boro; aminas terciarias tal como bencildimetilamina;

derivados de urea, tales como N-4-clorofenil-N',N'-dimetilurea (monurón);

dado el caso imidazoles sustituidos, tales como imidazol o 2-fenilimidazol.

Aceleradores preferidos son aminas terciarias, especialmente bencildimetilamina, e imidazoles (por ejemplo 1-metilimidazol) para las composiciones mencionadas anteriormente, que contienen aceites epoxidados.

Los medios de endurecimiento y dado el caso los aceleradores se utilizan en las cantidades habituales eficaces, es decir suficientes para el endurecimiento de las composiciones según la invención. La razón de los componentes sistema de resinas/endurecedor/acelerador depende del tipo de compuestos usados, de la velocidad de endurecimiento necesaria y de las propiedades deseadas en el producto final y puede determinarse fácilmente por el experto. En general se utilizan de 0,4 a 1,6, preferiblemente de 0,8 a 1,2 equivalentes de grupos anhídridos por equivalente epoxídico.

Normalmente, los aceleradores del endurecimiento se utilizan en cantidades de desde 0,1 hasta 20 partes en peso por 100 partes en peso de resina epoxídica.

Las composiciones según la invención contienen como componente c1 materiales de relleno con propiedades de inhibición de llama. Éstas presentan propiedades de inhibición de llama debido a que están constituidas de tal modo, que pueden liberar agua a temperatura creciente partiendo de temperatura ambiente. Por tanto, son adecuados a modo de ejemplo hidróxido de aluminio, magnesita o borato de zinc u otras sustancias que contienen agua, que se descomponen a altas temperaturas liberando agua.

Preferiblemente se usa hidróxido de aluminio. A este respecto, puede tratarse de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tanto no tratado como pretratado térmicamente y/o silanizado. Pretratado térmicamente significa en este contexto, que se elimina del hidróxido de aluminio mediante tratamiento térmico de manera conveniente aproximadamente del 0,5 al 10% en peso de agua, con respecto al peso original antes de la eliminación de agua. Procedimientos para esto se describen en el documento FR 2 630 578 B1.

ES 2 276 676 T3

Para conseguir la resistencia mecánica deseada, se refuerza activamente la resina inicial mediante la adición de un material de relleno c2 distinto de c1. Como materiales de refuerzo c2 son adecuados por ejemplo fibras de vidrio o de carbono. Además, como componente c2 se consideran por ejemplo los siguientes: polvo metálico, polvo de madera, polvo de vidrio, bolas de vidrio, óxidos metálicos y semimetálicos, tales como por ejemplo SiO₂ (arena cuarzosa, polvo de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado, polvo de cuarzo fundido, polvo de cuarzo fundido silanizado), óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de zirconio, nitruros metálicos y semimetálicos, tales como por ejemplo nitruro de silicio, nitruros de boro y nitruro de aluminio, carburos metálicos y semimetálicos (SiC y carburo de boro), carbonatos metálicos (dolomita, creta, CaCO₃), sulfatos metálicos (barita, selenita), polvos de roca y minerales sintéticos o naturales, principalmente de la serie de silicatos, tales como por ejemplo zeolitas (especialmente de tamices moleculares), talco, mica, caolín, wolastonita, wolastonita silanizada y otros.

Materiales de relleno c2 preferidos son polvo de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado, wolastonita y wolastonita silanizada, tanto por separado como en combinación.

La wolastonita es un silicato de calcio que se produce de manera natural de fórmula Ca₃[Si₃O₉] de forma acicular con tamaños de partícula en el intervalo de las micras. También, la wolastonita que se produce artificialmente presenta una forma acicular. La wolastonita puede obtenerse en el comercio, por ejemplo bajo la denominación de Nyad[®] de la empresa Nyco.

El porcentaje de cantidad en porcentaje en peso de los componentes (c1) y (c2) asciende en total a desde el 58 hasta el 73, preferiblemente desde el 63 hasta el 68% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes (a), (b), (c1) y (c2), y la razón en peso de los materiales de relleno (c1) con respecto a (c2) asciende a desde 1 con respecto a 3 hasta 1 con respecto a 1, preferiblemente desde 1 con respecto a 2,3 hasta 1 con respecto a 2.

Dado el caso, puede usarse también, además de los materiales de relleno (c1) y (c2), un agente humectante y dispersante, que reduce las fuerzas interactivas principalmente electroestáticas entre la resina y el material de relleno y la elevada viscosidad que se origina debido a eso.

El agente humectante y dispersante se utiliza convenientemente en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1 hasta el 2,0% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes (a) y (b).

Las mezclas endurecibles pueden contener además de los materiales de relleno c1 y c2 y dado el caso un agente humectante y dispersante mencionados anteriormente, aditivos habituales adicionales, tales como por ejemplo antioxidantes, agentes protectores frente a la luz, materiales de relleno que contienen agua cristalina, plastificantes, colorantes, pigmentos, fungicidas, agentes tixotrópicos, agentes antiespumantes, antiestáticos, lubricantes, agentes antisedimentantes, agentes humectantes, agentes auxiliares de desmoldeo.

Las composiciones según la invención pueden producirse según métodos conocidos con ayuda de unidades de mezclado, tales como por ejemplo agitadores, amasadoras y rodillos.

El endurecimiento de las mezclas según la invención puede efectuarse en una, dos o múltiples etapas de manera conocida. Se lleva a cabo en general mediante calentamiento hasta temperaturas de entre 60°C y 200°C, especialmente entre 80°C y 180°C. Si se endurece en dos o más etapas, esto significa que se endurece en intervalos con temperatura creciente, respectivamente.

Por tanto, además son objeto de la invención productos reticulados, que pueden obtenerse mediante el endurecimiento de una composición según la invención.

Ejemplos

A continuación se explican la producción, composición y resultados de prueba de cuatro ejemplos de referencia y tres ejemplos de la invención. Véase también la tabla 1 para los datos de cantidades respectivos. Se produce en cada caso una mezcla previa de resina y una mezcla previa de endurecedor. Después, se combinan las dos mezclas para dar la mezcla total y con esto se obturan las probetas de ensayo, se endurecen y se miden, respectivamente. Las etapas generales en detalle:

Mezcla previa de resina

Para las respectivas mezclas previas de resina se añaden los componentes conjuntamente en un recipiente de mezclado y se mezcla meticulosamente durante una hora a una presión de 1 mbar y a una temperatura de 50°C.

Mezcla previa de endurecedor

Del mismo modo, para las respectivas mezclas de endurecedor, se añaden los componentes conjuntamente en un recipiente de mezclado y se mezcla meticulosamente durante una hora a una presión de 1 mbar y a una temperatura de 50°C.

ES 2 276 676 T3

Mezcla previa total

Para la producción de las respectivas mezclas totales se mezclan meticulosamente las respectivas mezclas previas de resina y de endurecedor durante 20 min. a una presión de 1 mbar y a una temperatura de 50°C.

Endurecimiento/probetas de ensayo

Para la producción de las probetas de ensayo, se llenan las respectivas mezclas totales en un molde metálico previamente calentado hasta 100°C y posteriormente se endurece en primer lugar durante 2 horas a 100°C y a continuación durante 10 horas a 140°C. Se determinan los valores de medición, indicados en la tabla 1, en las probetas de ensayo así producidas.

Las resinas y endurecedores que se enumeran a continuación, que se usan para los ejemplos, provienen todos de Ciba Spezialitätenchemie:

Resinas (datos: E= contenido epoxídico en equivalentes/kg, V= viscosidad en mPa·s)

1= resina epoxídica cicloalifática líquida a base de diglicidil éster del ácido hexahidroftálico; E: 5,8-6,1; V: 700-1000

2= mezcla líquida del 90% en peso de resina epoxídica de bisfenol-A y diglicidil éter de polioxipropilenglicol; E: 4,9-5,4; V: 4200-5700

3= resina epoxídica de bisfenol-A; E: 5,1-5,3; V: 8500-15000

4= resina epoxídica cicloalifática líquida como la resina 1 sin embargo con un porcentaje del 10% de core/shell a base de éster metílico del ácido metacrílico y látex de polibutadieno (1:1); E: 5,2-5,5; V: 3500-5000

Endurecedores

1= anhídrido del ácido hexahidroftálico

2= formulación de endurecedor acelerado con amina a base de (anhídrido del ácido metilhexahidroftálico/anhídrido del ácido hexahidroftálico/anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico = 70:15:15 partes en peso), que contiene el 38% en peso de un semiéster del ácido succínico y polietilenglicol (400 g/mol)

3= formulación acelerada de anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico y el 50% en peso de semiéster del ácido tetrahidroftálico y propilenglicol (400 g/mol), con equivalente de anhídrido de desde 2,6 hasta 3 equivalentes/kg;

4= mezcla de anhídrido del ácido hexahidroftálico y anhídrido del ácido metilhexahidroftálico (70/30 partes en peso)

Componentes utilizados adicionales

Agente antiespumante: “BYK® A 501” (Byk Chemie)

Dispersante: “BYK® W 9010” (Byk Chemie)

Ácido silícico: “R 202” (Degussa)

Acelerador 1: N,N-dimetilbencilamina

Acelerador 2: 10% de metilimidazol, 3,3% de NaOCH₃, 7,7% de CH₃OH, resto: PPG 400

Polvo de cuarzo: “W 12” (Quarzwerte Frechen)

Wolastonita: wolastonita natural sin tratar,

K= tamaño de grano medio (valor D₅₀) en μ : 13-20;

Superficie específica (BET): 1-1,4 m²/g

Agente antisedimentante: “EXL 2300” (Rohm & Haas)

Hidróxidos de aluminio (AHT= trihidróxido de aluminio):

Datos K= tamaño de grano medio (valor D₅₀) en μ , G= pérdida por calcinación en %

ES 2 276 676 T3

ATH1: pretratado térmicamente, silanizado; K: 14-18, G: $31,0 \pm 1$

ATH2: no tratado, "Apyral 2E" (Nabaltec); K: 15-27, G: $34,5 \pm 1$

5 ATH4: no tratado, "Apyral 4" (Nabaltec); K: 9-13, G: $34,5 \pm 1$

A) Ejemplos de referencia

(No según la invención)

10

A1) *Ejemplo para un sistema cicloalifático no inhibidor de llama*

a) mezcla previa de resina (1 material de relleno)

15

100 g de resina 1; 150 g de polvo de cuarzo

b) mezcla previa de endurecedor (1 material de relleno)

90 g de endurecedor 1; 150 g de polvo de cuarzo, 3 g de acelerador 2.

20

c) mezcla total (grado de relleno total del 61%)

250 g de mezcla previa de resina; 243 g de mezcla previa de endurecedor.

25

A2) *Ejemplo para un sistema de inhibidor de llama habitual*

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 1 a 4)

100 g de resina 2; 39 g de polvo de cuarzo; 156 g de ATH2.

30

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 1 a 4)

100 g de endurecedor 2; 39 g de polvo de cuarzo, 156 g de ATH2

35

c) mezcla total (grado de relleno total del 66%)

295 g de mezcla previa de resina; 295 g de mezcla previa de endurecedor.

40

A3) *Ensayo para un sistema cicloalifático inhibidor de llama con buenas propiedades dieléctricas mediante la adición de hidróxido de aluminio al sistema A1*

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 1 a 4)

100 g de resina 1; 30 g de polvo de cuarzo; 120 g de ATH2.

45

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 1 a 4)

90 g de endurecedor 1; 30 g de polvo de cuarzo, 120 g de ATH2, 3 g de acelerador 2.

50

c) mezcla total (grado de relleno total del 61%)

250 g de mezcla previa de resina; 243 g de mezcla previa de endurecedor.

A4) *Formulación correspondiente al documento FR 2 630 578 B1*

55

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 1 a 3)

200 g de resina 3; 75 g de polvo de cuarzo; 225 g de ATH1.

60

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 1 a 3)

200 g de endurecedor 3; 75 g de polvo de cuarzo, 225 g de ATH1.

65

c) mezcla total (grado de relleno total del 60%)

500 g de mezcla previa de resina; 500 g de mezcla previa de endurecedor.

ES 2 276 676 T3

B) Ejemplos de la invención

B1)

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 2,33 a 1)

175,8 g de resina 4; 261,5 g de polvo de cuarzo; 112,1 g de ATH1.

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 2,33 a 1)

140,9 g de endurecedor 4; 2,55 g de dispersante; 0,72 g de acelerador 1; 214,5 g de polvo de cuarzo, 91,9 g de ATH1.

c) mezcla total (grado de relleno total del 68%)

549,4 g de mezcla previa de resina; 450,6 g de mezcla previa de endurecedor.

B2)

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 1,86 a 1)

400,9 g de resina 4; 1 g de agente antiespumante; 1 g de ácido silícico; 388,1 g de wolastonita; 209 g de ATH1.

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 1,86 a 1)

320,6 g de endurecedor 4; 5 g de dispersante; 1,4 g de acelerador 1; 8 g de EXL 2300; 2 g de ácido silícico; 432,9 g de wolastonita; 232 g de ATH1.

c) mezcla total (grado de relleno total del 63%)

1000 g de mezcla previa de resina; 1001,9 g de mezcla previa de endurecedor.

B3)

Como B1, sin embargo usando ATH4 en lugar de ATH1

a) mezcla previa de resina (2 materiales de relleno en razón 2,33 a 1)

175,8 g de resina 4; 261,5 g de polvo de cuarzo; 112,1 g de ATH4.

b) mezcla previa de endurecedor (2 materiales de relleno en razón 2,33 a 1)

140,9 g de endurecedor 4; 2,55g de dispersante; 0,72 g de acelerador 1; 214,5 g de polvo de cuarzo, 91,9 g de ATH4.

c) mezcla total (grado de relleno total del 68%)

549,4 g de mezcla previa de resina; 450,6 g de mezcla previa de endurecedor.

ES 2 276 676 T3

Ejemplos de referencia / de la invención	ER1	ER2	ER3	ER4	EI1	EI2	EI3
Resina	1	2	1	3	4	4	4
Cicloalifática	sí	no	sí	no	sí	sí	sí
[g]	100	100	100	200	175,8	400,9	175,8
Core/shell en la resina	no	no	no	no	sí	sí	sí
Endurecedor	1	2	1	3	4	4	4
[g]	90	100	90	200	140,9	320,6	140,9
Materiales de relleno [g]							
Cuarzo (Q) o wolastonita (W)	Q	Q	Q	Q	Q	W	Q
	300	78	60	150	476	821	476
ATH1	-	-	-	450	204	441	-
ATH2	-	254	240	-	-	-	-
ATH4	-	-	-	-	-	-	204
Porcentaje de AHT en material de relleno [%]	0	80	80	75	30	35	30
Grado de relleno total [%]	61,0	66,0	61,0	60,0	68,0	63,0	68,0
Valores de							

ES 2 276 676 T3

medición							
T _g (DSC) [°C] ¹⁾	105	60	112	63	102	102	107
Deformación (ensayo de tracción) [%] ²⁾	1,8	0,65	0,74	1,1	0,77	0,8	0,81
G _{ic} [J/m ²] ³⁾	525	405	402	542	432	648	490
CTE [10 ⁻⁶ /K] ⁴⁾	40	40	38,4	41	36,9	33,9	33,8
Temperatura para tanδ = 25% [°C] ⁵⁾	155	105 (10%)	135	-100	167	163	175
LOI (índice de oxígeno) [%] ⁶⁾	25	40	37,9	29,9	30,4	30,1	31,3
Índice de agrietamiento ⁷⁾	-43	-7	+5	-37	-26	-50	-34

Notas:

¹⁾ DSC (calorimetría de barrido diferencial “Differential Scanning Calorimetry”) realizada con el aparato TA 4000 (empresa Mettler)

²⁾ según la norma ISO R527

³⁾ energía de rotura G_{ic}: ensayo de torsión doble

⁴⁾ CTE= Coefficient of Thermal Expansion = coeficiente de expansión térmica, medido según la norma DIN 53752

⁵⁾ valores eléctricos (tangentes δ) según la norma DIN 53483, frecuencia de medición 50 Hz

⁶⁾ LOI según la norma ASTM D2863

⁷⁾ véanse las aclaraciones en el texto

El ejemplo de referencia 1 representa un sistema cicloalifático no inhibidor de llama. El ejemplo de referencia 2 representa un sistema inhibidor de llama habitual. Además, el ejemplo de referencia 3 representa el ensayo para obtener un sistema cicloalifático inhibidor de llama con buenas propiedades dieléctricas mediante la adición de hidróxido de aluminio al sistema del ejemplo de referencia 1. Finalmente, el ejemplo de referencia 4 representa una formulación correspondiente al documento FR 2 630 578 B1.

El índice de agrietamiento mostrado en la tabla 1 es un resumen de múltiples valores mecánicos, que todos pueden tener influencia sobre el comportamiento en caso de grietas en caso de “tensión” por modificaciones de la temperatura, para dar una única magnitud, justamente el denominado índice de agrietamiento. Con él es más fácil una comparación objetiva de las calidades mecánicas de distintos sistemas.

Las siguientes afirmaciones cualitativas para los efectos de los parámetros individuales que cambian sobre el comportamiento en caso de cambio de temperatura, pueden deducirse empíricamente:

1. Cuanto mayor sea el valor T_G, peor es el comportamiento en caso de cambio de temperatura.

2. Cuanto menor sea el valor de G_{ic}, peor es el comportamiento en caso de cambio de temperatura.

3. Cuanto menor sea el valor de deformación, peor es el comportamiento en caso de cambio de temperatura.

4. Cuanto mayor sea el coeficiente de expansión (CTE), peor es el comportamiento en caso de cambio de temperatura.

Por el contrario, ya no pueden hacerse afirmaciones cualitativas en caso de cambios simultáneos de varios parámetros sobre el comportamiento en caso de cambio de temperatura. Si, por ejemplo, aumentan tanto el valor de T_G

ES 2 276 676 T3

como el valor G_{IC} , el valor de CTE por el contrario disminuye, entonces ya no es posible una predicción sobre el comportamiento en caso de cambio de temperatura que ha de esperarse.

Los análisis estadísticos de los valores de medición de un gran número de sistemas distintos han conducido en Ciba Spezialitätenchemie a una fórmula práctica de aplicación técnica para el cálculo de una magnitud nueva, el denominado índice de agrietamiento. Con ayuda de esta magnitud, pueden hacerse ahora aún afirmaciones también con múltiples modificaciones sobre el comportamiento en caso de cambio de temperatura resultante que ha de esperarse.

La fórmula reza:

$$RI = -498,08 \times Z^{0,18480890} \times G^{0,194114601} \times (A - 18)^{-0,391334273} \times T^{-0,158387791} + 224,25$$

A este respecto significan: RI= índice de agrietamiento; Z= deformación por tracción en %; $G = G_{IC}$ en J/m^2 ; A= coeficiente de expansión en ppm/K y $T = T_G$ en $^{\circ}C$

A este respecto, una disminución del valor del índice de agrietamiento indica una mejora de la resistencia al cambio de temperatura que ha de esperarse. El índice de agrietamiento se correlaciona muy bien con la temperatura de agrietamiento media en $^{\circ}C$, que puede determinarse en una prueba de agrietamiento práctica. Esta temperatura de agrietamiento y con esto también el índice de agrietamiento dan un punto de orientación, a partir de qué temperatura se esperan formaciones de grietas (originadas mediante tensión en caso de fluctuaciones de la temperatura y distintos coeficientes de expansión de la pasta de relleno y el inserto metálico). Los transformadores en seco, que se someten según la norma Cenelec HD 464 a una prueba de cambio de temperatura (que comienza para la clase "C2" a $-25^{\circ}C$), tienen una buena oportunidad de superar esta prueba, si el sistema de relleno que se usa presenta un índice de agrietamiento por debajo de (del valor crítico para esta invención) $-25^{\circ}C$. Cuanto menor sea el índice de agrietamiento, menos susceptible es el sistema en la práctica con respecto a la tensión.

La tabla 1 muestra además los valores LOI medidos (según la norma ASTM D2863). Cuanto mayor sea el valor de LOI, mejor es la inhibición de llama. Para un sistema, que puede utilizarse como suficientemente inhibidor de llama, el valor LOI medido debe encontrarse en >30 .

Finalmente, se enumeran en la tabla 1 las temperaturas determinadas, a las que el factor de pérdida dieléctrica $\tan\delta$ presenta un valor determinado (aquí del 25%). Cuanto mayor sea la temperatura, a la que la $\tan\delta$ presenta este valor, mejor es el comportamiento dieléctrico del material a temperatura elevada. La finalidad de la presente invención era obtener valores claramente $>150^{\circ}C$ en consideración de las aplicaciones propuestas.

Las composiciones según la invención se caracterizan porque presentan simultáneamente las características de buena inhibición de llama, alta resistencia mecánica así como pérdidas dieléctricas reducidas a altas temperaturas de funcionamiento. Por tanto, son adecuadas especialmente como resinas coladas especialmente para aplicaciones en la industria eléctrica, tal como por ejemplo para impregnar bobinas eléctricas y producir transformadores en seco, boquillas de paso, aisladores, interruptores, sensores, convertidores y cabezas de cable.

El uso de las composiciones según la invención como materiales de aislamiento eléctrico representa un objeto adicional de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina epoxídica endurecible que contiene

(a) una resina epoxídica cicloalifática líquida a TA y un polímero core/shell suspendido en la misma,

(b) un anhídrido de ácido policarboxílico y

(c) materiales de relleno,

caracterizada porque la composición es inhibidora de llama debido a que están contenidos dos materiales de relleno (c1) y (c2) diferentes, estando constituido el material de relleno (c1) de tal modo que puede liberar agua a temperatura creciente, partiendo de TA, ascendiendo el porcentaje de cantidad de los materiales de relleno (c1) y (c2) en total a desde el 58 hasta el 73% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes (a), (b), (c1) y (c2), y ascendiendo la razón en peso de los materiales de relleno (c1) con respecto a (c2) a desde 1 a 3 hasta 1 a 1.

2. Composición endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el porcentaje de cantidad de los materiales de relleno (c1) y (c2) asciende a desde el 63 hasta el 68% en peso y la razón en peso de los materiales de relleno (c1) con respecto a (c2) asciende a desde 1 a 2,3 hasta 1 a 2.

3. Composición endurecible según la reivindicación 1 ó 2, que contiene éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico.

4. Composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene un polímero core/shell sólido.

5. Composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque están contenidos como componente (c2) polvo de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado wolastonita, wolastonita silanizada.

6. Composición endurecible según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque está contenido como componente (c1) hidróxido de aluminio sin tratar, pretratado térmicamente y/o silanizado.

7. Producto reticulado que puede obtenerse porque se endurece una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6 como resina colada, especialmente para impregnar bobinas eléctricas y para producir piezas eléctricas tales como transformadores en seco, boquillas de paso, aisladores, interruptores, sensores, convertidores y cabezas de cable.