

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 602**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/1575** (2006.01)  
**C08K 5/205** (2006.01)  
**C08L 63/00** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 3/26** (2006.01)  
**C08K 3/28** (2006.01)  
**C08K 3/30** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 13/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2010 E 10713321 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2427517**

54 Título: **Sistema curable**

30 Prioridad:

**05.05.2009 EP 09159360**

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

**23.09.2013**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
Legal Services Department - IP Klybeckstrasse  
200  
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**GRINDLING, JOSEF;  
BEISELE, CHRISTIAN;  
BEIGEL, ASTRID y  
BEARD, CLIFF**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 423 602 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

Sistema curable.

5 La presente invención se refiere a un sistema curable que comprende al menos dos composiciones (A) y (B), a un método para la fabricación de un producto curado así como a productos curados que pueden obtenerse mediante el método. Además, la presente invención se refiere al uso de los productos curados como aislante eléctrico así como al uso del sistema curable para la fabricación de componentes o piezas de equipo eléctrico.

10 Un procedimiento típico para preparar aislantes de resina epoxídica por colada es el procedimiento de gelificación a presión automática (procedimiento de APG, "*automatic pressure gelation*"). El procedimiento de APG requiere que, antes de inyectar la mezcla de reactivos en un molde caliente, el sistema curable que comprende la composición de resina epoxídica (composición A) así como la composición que comprende el endurecedor para la resina epoxídica (composición B) tienen que estar preparados para estar listos para la inyección.

15 En el caso de sistemas prellenados, es decir, un sistema que tiene composiciones que comprenden una carga, la composición debe agitarse en el recipiente de suministro debido a la sedimentación de la carga en la composición. Normalmente, con el fin de obtener una formulación homogénea, la composición que contiene carga tiene que calentarse y agitarse. Tras la homogeneización de cada composición del sistema curable, se combinan las composiciones y se transfieren a una mezcladora y se mezclan a temperatura elevada y a presión reducida con el fin de desgasificar la formulación. La mezcla desgasificada se inyecta posteriormente en el molde caliente.

20 En el caso de sistemas no prellenados, la composición de resina epoxídica y la composición de endurecedor normalmente se mezclan individualmente con la carga y opcionalmente aditivos adicionales a temperatura elevada y presión reducida para preparar la premezcla para la resina y el endurecedor. En una etapa adicional, se combinan las dos composiciones para formar la mezcla de reactivos final, normalmente mezclando a temperatura elevada y presión reducida. Posteriormente, se inyecta la mezcla desgasificada en el molde.

25 Sin embargo, el procedimiento de APG conocido en la técnica anterior requiere varias etapas, es decir, al menos una etapa de agitación con el fin de evitar la sedimentación de la carga y adicionalmente una etapa de desgasificación.

30 En el campo de la tecnología de procesamiento de silicona, sistemas curables son cuando dos composiciones se bombean a temperatura ambiente fuera de los respectivos recipientes de suministro sin desgasificar o agitar previamente a través de una mezcladora estática a un molde. El equipo de dosificación y mezclado es suficiente como para satisfacer los requisitos para procesar las dos composiciones con el fin de preparar una mezcla de reactivos que puede inyectarse en un molde. Dependiendo del tamaño del artículo que va a prepararse, se inyecta el volumen respectivo a través de una mezcladora estática en el molde.

35 El diseño básico de todos los sistemas de inyección de silicona se compone de un bastidor base para contener las diferentes composiciones. Las composiciones pueden almacenarse en tambores disponibles comercialmente. Un control hidráulico garantiza un funcionamiento sincrónico de los tambores de dosificación.

40 Los sistemas de curado existentes no pueden aplicarse a los "procesamientos de silicona".

45 Es un objeto de la presente invención adaptar un sistema de curado a base de resinas epoxídicas al "procesamiento de silicona". Sin embargo, esto requiere un sistema de curado en el que cada una de las composiciones es estable a la sedimentación, es decir, la carga se estabiliza frente a la sedimentación y, tiene que mantenerse una buena capacidad de flujo una vez que se combinan las composiciones. Especialmente tiene que mantenerse una buena capacidad de flujo tras la inyección en el molde caliente.

50 Es un objeto de la presente invención superar los problemas asociados con la tecnología de procesamiento dada a conocer en la técnica anterior. Además, era un objeto proporcionar un sistema curable que pudiese aplicarse a un método para la fabricación de artículos epoxídicos curados de una manera más económica y ventajosa.

55 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los problemas mencionados anteriormente pueden solucionarse mediante un sistema curable que comprende una combinación específica de al menos dos composiciones.

60 La primera realización de la presente invención es un sistema curable que comprende al menos dos composiciones (A) y (B) en el que la composición (A) comprende:

a-1) al menos una resina epoxídica,

65 a-2) al menos un agente tixotrópico inorgánico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales pirogénicos, óxidos de semimetales pirogénicos y silicatos estratificados,

a-3) al menos un agente gelificante orgánico y

a-4) al menos un 10% en peso de una o más cargas, basándose el peso en el peso total de la composición (A);

5 y en el que la composición (B) comprende:

b-1) al menos un endurecedor para resinas epoxídicas,

10 b-2) al menos un agente tixotrópico inorgánico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales pirogénicos, óxidos de semimetales pirogénicos y silicatos estratificados,

b-3) al menos un agente tixotrópico orgánico seleccionado de carbamatos y

15 b-4) al menos un 10% en peso de una o más cargas, basándose el peso en el peso total de la composición (B).

La composición (A) del sistema curable según la presente invención comprende al menos una resina epoxídica. Resinas epoxídicas adecuadas como componente a-1) son las habituales en la tecnología de resinas epoxídicas. Ejemplos de resinas epoxídicas son:

20 I) ésteres poliglicidílicos y poli( $\beta$ -metilglicidílicos), obtenibles mediante reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula con epiclorhidrina y  $\beta$ -metilepiclorhidrina, respectivamente. La reacción se realiza ventajosamente en presencia de bases.

25 Pueden usarse ácidos policarboxílicos alifáticos como compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula. Ejemplos de tales ácidos policarboxílicos son ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado.

30 Sin embargo, también es posible usar ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, por ejemplo ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico.

También pueden usarse ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, así como ácidos policarboxílicos aromáticos parcialmente hidrogenados tales como ácido tetrahidroftálico o ácido 4-metiltetrahidroftálico.

35 II) Poliglicidil o poli( $\beta$ -metilglicidil) éteres, obtenibles mediante reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos y/o grupos hidroxilo fenólicos libres con epiclorhidrina o  $\beta$ -metilepiclorhidrina en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador de ácido con tratamiento con álcali posterior.

40 Los glicidil éteres de esta clase se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, por ejemplo de etilenglicol, dietilenglicol o poli(oxietilenglicoles superiores, propano-1,2-diol o poli(oxipropilenglicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilenglicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol y también de poliepiclorhidrinas.

45 Glicidil éteres adicionales de esta clase se derivan de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, o de alcoholes que contienen grupos aromáticos y/o grupos funcionales adicionales, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano. Los glicidil éteres también pueden basarse en fenoles mononucleares, por ejemplo resorcinol o hidroquinona, o en fenoles polinucleares, por ejemplo bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

50 Compuestos de hidroxilo adicionales que son adecuados para la preparación de glicidil éteres son novolacas, obtenibles mediante condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfuraldehído, con fenoles o bisfenoles que están no sustituidos o sustituidos con átomos de cloro o con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, por ejemplo fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenol o 4-tectbutilfenol.

60 III) Compuestos de poli(N-glicidilo), obtenibles mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina. Tales aminas son, por ejemplo, anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano.

Sin embargo, los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianurato de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados de diglicidilo de hidantoinas, tales como de 5,5-dimetilhidantoina.

65 IV) Compuestos de poli(S-glicidilo), por ejemplo derivados de di-S-glicidilo, derivados de ditioles, por ejemplo etano-1,2-ditiole o bis(4-mercaptopetilfenil) éter.

V) Resinas epoxídicas cicloalifáticas, por ejemplo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 2,3-epoxiciclopentilglicidil éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano o 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo.

Sin embargo también es posible usar resinas epoxídicas en las que los grupos 1,2-epoxídicos están unidos a diferentes heteroátomos o grupos funcionales; tales compuestos incluyen, por ejemplo, el derivado de N,N,O-triglicidilo de 4-aminofenol, el éster glicídico de glicidil éter del ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoina y 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

El término "resina epoxídica cicloalifática" en el contexto de esta invención indica cualquier resina epoxídica que tenga unidades estructurales cicloalifáticas, es decir, incluye tanto compuestos de glicidilo cicloalifáticos como y compuestos de  $\beta$ -metilglicidilo así como resinas epoxídicas a base de óxidos de cicloalquileno. "Líquido a temperatura ambiente (TA)" debe entenderse que significa compuestos que pueden verse que son líquidos a 25°C, es decir, son de viscosidad de baja a media (viscosidad inferior a aproximadamente 20000 mPa·s determinada con un equipo Rheomat, tipo 115; norma MS DIN 125; D = 11/s a 25°C).

Compuestos de  $\beta$ -metilglicidilo y compuestos de glicidilo cicloalifáticos adecuados son los ésteres glicídicos y ésteres  $\beta$ -metilglicídicos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, tales como ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 3-metilhexahidroftálico y ácido 4-metilhexahidroftálico.

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

Ejemplos de resinas epoxídicas que tienen estructuras de óxido de cicloalquileno son bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 2,3-epoxiciclopentilglicidil éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentil)etano, dióxido de vinilciclohexeno, 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3',4'-epoxi-6'-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo) y adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo).

Resinas epoxídicas cicloalifáticas preferidas son bis(4-hidroxiclohexil)metanodiglicidil éter, 2,2-bis(4-hidroxiclohexil)propanodiglicidil éter, éster diglicídico del ácido tetrahidroftálico, éster diglicídico del ácido 4-metiltetrahidroftálico, éster diglicídico del ácido 4-metilhexahidroftálico, 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y especialmente éster diglicídico del ácido hexahidroftálico.

También pueden usarse resinas epoxídicas alifáticas. Como "resinas epoxídicas alifáticas", es posible usar productos de epoxidación de ésteres de ácidos grasos insaturados. Es preferible usar compuestos que contienen grupo epoxi derivados de mono y poli(ácidos grasos) que tienen desde 12 hasta 22 átomos de carbono y un índice de yodo de desde 30 hasta 400, por ejemplo ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eláidico, ácido licánico, ácido araquidónico y ácido clupanodónico.

Por ejemplo, son adecuados los productos de oxidación de aceite de soja, aceite de linaza, aceite de *Perilla*, aceite de tung, aceite de *Oiticica*, aceite de cártamo, aceite de semilla de amapola, aceite de cáñamo, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de colza, triglicéridos poliinsaturados, triglicéridos de plantas euforbiáceas, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de orujo de oliva, aceite de almendra, aceite de miraguano, aceite de avellana, aceite de hueso de albaricoque, aceite de hayuco, aceite de altramuz, aceite de maíz, aceite de sésamo, aceite de semilla de uva, aceite de *Lallemantia*, aceite de ricino, aceite de arenque, aceite de sardina, aceite de menhaden, aceite de ballena, aceite de sebo y derivados de los mismos.

También son adecuados derivados insaturados superiores que pueden obtenerse mediante reacciones de deshidrogenación posteriores de esos aceites.

Los dobles enlaces olefínicos de los radicales de ácidos grasos insaturados de los compuestos mencionados anteriormente pueden epoxidarse según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción con peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de un catalizador, un hidroperóxido de alquilo o un perácido, por ejemplo ácido perfórmico o ácido peracético. Dentro del alcance de la invención, pueden usarse para el componente a-1) tanto los aceites completamente epoxidados como los derivados parcialmente epoxidados que todavía contienen dobles enlaces libres.

También pueden usarse mezclas de las resinas epoxídicas I) a V) mencionadas anteriormente. La composición (A) comprende preferiblemente un éster glicídico o glicidil éter cicloalifático o aromático sólido o líquido a 25°C, de manera especialmente preferible es el glicidil éter o éster glicídico de bisfenol A o bisfenol F. También pueden obtenerse resinas epoxídicas preferidas mediante la reacción de poliglicidil éter y éster poliglicídico con alcoholes, tales como dioles. La reacción con dioles aumenta el peso molecular.

Se prefiere especialmente una resina epoxídica que es un glicidil éter de bisfenol A que se hace reaccionar con

menos de una cantidad equimolar de bisfenol A.

Según una realización preferida, la composición (A) comprende una resina epoxídica seleccionada del grupo que consiste en éster poliglicidílico, éster poli( $\beta$ -metilglicidílico), poliglicidil éter, poli( $\beta$ -metilglicidil) éter y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la composición (A) comprende una resina epoxídica cicloalifática que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en bis(4-hidroxiciclohexil)metanodiglicidil éter, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propanodiglicidil éter, éster diglicidílico del ácido tetrahidroftálico, éster diglicidílico del ácido 4-metiltetrahidroftálico, éster diglicidílico del ácido 4-metilhexahidroftálico, 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico.

Según una realización preferida, la composición (A) comprende una o más resinas epoxídicas en una cantidad que oscila entre el 20 y el 90% en peso, preferiblemente entre el 25 y el 85% en peso y más preferiblemente entre el 30 y el 75% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A).

La composición (A) y la composición (B) comprenden independientemente una de otra al menos un agente tixotrópico inorgánico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales pirogénicos, óxidos de semimetales pirogénicos y silicatos estratificados. Preferiblemente, el agente tixotrópico inorgánico se selecciona del grupo que consiste en sílice pirogénica, alúmina pirogénica, sílice pirogénica tratada en la superficie, bentonita, montmorillonita, bentonita tratada en la superficie y montmorillonita tratada en la superficie.

Según una realización adicional preferida, la composición (A) y/o la composición (B) del sistema curable según la presente invención comprende(n) uno o más agentes tixotrópicos inorgánicos que tienen un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de menos de 1 mm determinado según la norma ISO 13320-1:1999.

Se conoce  $D_{50}$  como el medio del valor de diámetro de partícula. Esto significa que un polvo comprende un 50% de partículas que tienen un tamaño de partícula más grande y un 50% de partículas que tienen un tamaño de partícula más pequeño que el valor de  $d_{50}$ .

Según una realización preferida adicional, el agente tixotrópico inorgánico sílice pirogénica tratada en la superficie. La sílice pirogénica se trata preferiblemente en la superficie con un silano, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en aminosilano, epoxisilano, silano (met)acrílico, metilsilano y vinilsilano.

Preferiblemente, la composición (A) comprende uno o más agente tixotrópico inorgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 4% en peso y más preferiblemente entre el 1 y el 3% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A).

Asimismo, la composición (B) comprende preferiblemente uno o más agente tixotrópico inorgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 4% en peso y más preferiblemente entre el 1 y el 3% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (B).

La composición (A) del sistema curable según la presente invención comprende adicionalmente al menos un agente gelificante orgánico. Un agente gelificante orgánico dentro del significado de la presente invención es un componente que muestra una dependencia de la temperatura inversa dominante con respecto al efecto de espesamiento. Preferiblemente, la composición (A) comprende uno o más agentes gelificantes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en (i) un producto de reacción de un ácido graso seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido hidroxiesteárico, ácido erúrico, ácido láurico, etilenbis(ácido esteárico) y etilenbis(ácido oleico) y una poliamina seleccionada del grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y polietilenpoliamina, (ii) una cera de aceite de ricino, (iii) un derivado de sorbitol seleccionado del grupo que consiste en dibenciliden-sorbitol y tribenciliden-sorbitol que tiene opcionalmente un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el anillo de fenilo y (iv)  $\alpha,\gamma$ -di-n-butiramida del ácido N-lauroil-L-glutámico, derivados de colesterol, derivados de aminoácidos, ácido 12-hidroxiesteárico.

Según una realización preferida, la composición (A) comprende un agente gelificante orgánico seleccionado del grupo que consiste en dibenciliden-sorbitol y tribenciliden-sorbitol y cualquier mezcla de los mismos.

Preferiblemente, la composición (A) comprende uno o más agentes gelificantes orgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 8% en peso y más preferiblemente entre el 1 y el 6% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A).

Tanto la composición (A) como la composición (B) del sistema curable según la presente invención comprenden al menos un 10% en peso de una o más cargas.

Preferiblemente, la composición (A) y/o la composición (B) independientemente una de otra comprende(n) una o

más cargas seleccionadas del grupo que consiste en polvo de metal, harina de madera, polvo de vidrio, perlas de vidrio, óxidos de semimetales, óxidos de metales, hidróxidos de metales, nitruros de metales y semimetales, carburos de metales y semimetales, carbonatos de metales, sulfatos de metales y minerales naturales o sintéticos.

5 Se seleccionan cargas preferidas del grupo que consiste en arena de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  silanizado,  $AlO(OH)$ , nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomía, creta,  $CaCO_3$ , barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita.

10 Se prefiere especialmente wollastonita o carbonato de calcio.

Según una realización preferida, el sistema curable comprende la composición (A) y/o la composición (B) que comprende(n) una o más cargas que tienen un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  que oscila entre 1 y 300 nm, más preferiblemente entre 5 y 20 nm determinado según la norma ISO 13320-1:1999.

15 Según una realización preferida de la presente invención, el sistema de resina curable comprende la carga en una cantidad que es superior al 40% en peso, preferiblemente superior al 45% en peso, más preferiblemente superior al 50% en peso y lo más preferiblemente superior al 60% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A) y la composición (B).

20 La composición (B) comprende al menos un endurecedor para resinas epoxídicas. Preferiblemente, el endurecedor para la resina epoxídica es un endurecedor de anhídrido, que es más preferiblemente un anhídrido de un ácido policarboxílico.

25 El endurecedor de anhídrido puede ser un anhídrido polimérico alifático lineal, por ejemplo polianhídrido polisebácico o polianhídrido poliazelaico o anhídridos carboxílicos cíclicos.

Se prefieren especialmente anhídridos carboxílicos cíclicos.

30 Ejemplos de anhídridos carboxílicos cíclicos son: anhídrido succínico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídridos succínicos sustituidos con alquenilo, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido maleico y anhídrido tricarbálico, un aducto de anhídrido maleico con ciclopentadieno o metilciclopentadieno, un aducto de ácido linoleico con anhídrido maleico, anhídridos endoalquilentetrahidroftálicos alquilados, anhídrido metiltetrahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico, siendo especialmente adecuadas las mezclas isoméricas de los dos últimos compuestos.

35 Preferiblemente, el endurecedor es un endurecedor de anhídrido que se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en anhídrido metiltetrahidroftálico; anhídrido metil-4-endometilentetrahidroftálico; anhídrido metilhexahidroftálico; anhídrido tetrahidroftálico.

40 Más preferiblemente, el endurecedor de anhídrido es un anhídrido de poliéster que puede obtenerse mediante la reacción de un dianhídrido con una cantidad menos equimolar de dioles.

Se prefiere especialmente el producto de reacción de anhídrido metiltetrahidroftálico con glicoles que está disponible comercialmente con el nombre de Araldite® HY 925 de Huntsman, Suiza.

45 Preferiblemente, la composición (B) del sistema curable según la presente invención comprende uno o más endurecedores para resinas epoxídicas en una cantidad que oscila entre el 20 y el 90% en peso, preferiblemente entre el 25 y el 85% en peso y más preferiblemente entre el 30 y el 75% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (B).

50 La composición (B) del sistema curable comprende adicionalmente al menos un agente tixotrópico orgánico seleccionado de carbamatos.

55 Dentro del significado de la presente invención, carbamato es el término general para componentes que tienen al menos un grupo uretano o un grupo carbamida.

Los agentes tixotrópicos orgánicos son componentes que demuestran una dependencia de la cizalladura dominante con respecto al efecto de espesamiento. Carbamatos adecuados son carbamidas que están disponibles comercialmente de Byk Chemie, Alemania con los nombres comerciales BYK®410, BYK®E 410 y BYK®411. Se prefieren especialmente carbamatos que son urea-uretanos. Pueden prepararse urea-uretanos según la patente alemana DE 102 41 853 B3. Se prefieren adicionalmente carbamidas que son urea-uretanos poliméricos que están disponibles comercialmente como BYK®410. Se prefiere especialmente un carbamato que es un urea-uretano preparado mediante una primera reacción de un diisocianato con un polioli; en la que se usa diisocianato en exceso para formar una mezcla de isocianatos que comprende un prepolímero de uretano doblemente terminado en NCO y diisocianato en exceso; y seguido por una segunda reacción de la mezcla de isocianatos con una mezcla de aminas que comprende al menos una monoamina primaria y al menos una diamina primaria; en la que la cantidad de

diamina es de desde 0,1 hasta 45 equivalentes, basándose en 100 equivalentes de la mezcla de monoamina primaria y diamina primaria; con la condición de que tras la segunda reacción el urea-uretano polimérico presente está sustancialmente libre de isocianato y de la monoamina y la diamina, en la que el diisocianato, el polioliol, la monoamina y la diamina pueden ser componentes individuales o mezclas.

5 El urea-uretano polimérico preparado según el ejemplo 23 del documento DE 102 41 853 B3 es una carbamida especialmente preferida.

10 Según una realización preferida, la composición (B) del sistema curable según la presente invención comprende uno o más agentes tixotrópicos orgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 8% en peso y más preferiblemente entre el 1 y el 6% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (B).

15 La composición (A) y/o la composición (B) tienen preferiblemente un módulo de almacenamiento  $G'$  que es superior al módulo de pérdida  $G''$  determinado a 25°C y una frecuencia inferior a 0,1 Hz y llevado a cabo con un instrumento TA AR-G2 (reómetro de tensión controlada) según la norma ISO 6721-10.

20 Se prefiere además un sistema curable en el que la mezcla de la composición (A) y la composición (B) en una razón de mezclado de 1:1 en volumen tiene un valor para el módulo de almacenamiento  $G'$  que es menos del 20%, preferiblemente menos del 10% diferente del valor para el módulo de pérdida determinados ambos a 25°C y una frecuencia de 10 Hz con un instrumento TA AR-G2 (reómetro de tensión controlada) según la norma ISO 6721-10.

25 Según una realización preferida, el sistema curable de la presente invención comprende la composición (A) y la composición (B) en una razón en volumen de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 9:1 a 1:9, más preferiblemente de 7:3 a 3:7 y lo más preferiblemente de 6:4 a 4:6.

Preferiblemente, la composición (B) puede comprender adicionalmente un acelerador del curado.

30 Las composiciones según la invención comprenden opcionalmente un acelerador del curado como componente adicional. El experto en la técnica conoce aceleradores adecuados. Ejemplos que pueden mencionarse son: complejos de aminas, especialmente aminas terciarias, con tricloruro de boro o trifluoruro de boro; aminas terciarias, tales como bencildimetilamina; derivados de urea, tales como N-4-clorofenil-N',N'-dimetilurea (monuron); imidazoles no sustituidos o sustituidos, tales como imidazol o 2-fenilimidazol.

35 Aceleradores preferidos son aminas terciarias, especialmente bencildimetilamina, e imidazoles (por ejemplo 1-metilimidazol).

40 Los aceleradores del curado se usan habitualmente en cantidades de desde 0,1 hasta 20 partes en peso por 100 partes en peso de resina(s) epoxídica(s).

La composición (A) y/o la composición (B) puede(n) comprender adicionalmente aditivos adicionales, tales como flexibilizantes, agentes anti-sedimentación, agentes colorantes, desespumantes, estabilizadores de la luz, agentes de liberación del molde, agentes de endurecimiento, promotores de la adhesión y retardantes de la llama.

45 Una realización adicional de la presente invención es un método para la fabricación de un producto curado que comprende las etapas:

a) preparar una mezcla que comprende la composición (A) y la composición (B) del sistema curable según la presente invención, y

50 b) al menos curar parcialmente la mezcla obtenida en la etapa a).

Preferiblemente, la mezcla preparada en la etapa a) se aplica a, más preferiblemente se inyecta en, una forma precalentada.

55 Según una realización preferida, el método según la presente invención comprende las etapas:

a) preparar una mezcla que comprende la composición (A) y la composición (B) del sistema curable según la presente invención,

60 b) inyectar la mezcla en una forma precalentada que tiene una temperatura que oscila entre 120 y 170°C,

c) al menos curar parcialmente la mezcla

65 d) retirar la forma y

e) opcionalmente curar posteriormente la mezcla parcialmente curada.

La forma precalentada tiene preferiblemente una temperatura que oscila entre 130 y 160°C. Se prefiere adicionalmente que la mezcla preparada en la etapa a) se cure por calor, preferiblemente a una temperatura que oscila entre 130 y 160°C. En general, la mezcla preparada en la etapa a) se cura durante al menos 10 minutos, preferiblemente de 10 a 60 minutos.

Una ventaja adicional del método según la presente invención es que la composición (A) así como la composición (B) son estables a la sedimentación y, como consecuencia, no es necesario homogeneizar dicha composición mediante agitación que necesitaría posteriormente una etapa de desgasificación.

Por tanto, preferiblemente el método según la presente invención no comprende una etapa de desgasificación.

El método según la presente invención se usa preferiblemente para preparar un aislante eléctrico. Por tanto, según una realización preferida, el producto curado es un aislante eléctrico.

Una realización adicional de la presente invención es un producto curado, preferiblemente un aislante eléctrico, obtenible mediante un método según la presente invención.

Una realización adicional de la presente invención es el uso del producto curado según la presente invención como aislante eléctrico.

El sistema curable según la presente invención se aplica preferiblemente en el campo de la fabricación de componentes o pieza de equipo eléctrico. Por tanto, una realización adicional de la presente invención es el uso del sistema curable según la presente invención para la fabricación de componentes o piezas de equipo eléctrico, preferiblemente el uso para la fabricación de aislantes eléctricos.

### Ejemplos

Tabla 1: Materiales de partida usados en los ejemplos

Componente	Descripción
Araldite <sup>®</sup> CY 225	Resina epoxídica de bisfenol A de viscosidad media, libre de disolvente modificada con un equivalente de epoxi de 5,1 – 5,3 eq./kg Proveedor: Huntsman, Suiza
Dynasylan <sup>®</sup> GLYMO	(3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano) gamma-glicidioxipropiltrimetoxisilano Proveedor: HUELS
BYK <sup>®</sup> A 501	mezcla de 50 partes de disolvente nafta; 43 partes de polímeros que destruyen la espuma libres de silicona y 7 partes de agente de desgasificación líquido de acetato de 1-metoxi-2-propilo Proveedor: BYK Chemie; Alemania
BYK <sup>®</sup> 410	Urea uretano polimérico Proveedor: BKY Chemie; Alemania
Aerosil <sup>®</sup> R 202	Sílice pirogénica hidrófoba postratada con un polidimetilsiloxano Proveedor: Evonic Degussa, Alemania
Bayferrox <sup>®</sup> 316F	Pigmento negro de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Proveedor: LANXESS, Alemania
Bayferrox <sup>®</sup> 645T	pigmento en fase mixta de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proveedor: LANXESS, Alemania
Wollastonita	Metasilicato de calcio (Ca <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) con la siguiente especificación: tamaño de partícula d50 de 9-16 micrómetros < 45 micrómetros 84 ± 5% en peso < 4 micrómetros 26 - 36% en peso < 2 micrómetros < 28% en peso Densidad aparente 0,88 - 0,97 g/cm <sup>3</sup> Brillo, Ry > 85% Razón UD: 3:1 Proveedor: Nordkalk, Finlandia
Irgaclear <sup>®</sup> D	(Geniset D; DBS dibencilidensorbitol) agente gelificante Proveedor: CIBA
Aradur <sup>®</sup> HY 225	Agente de curado de anhídrido preacelerado, flexibilizado, líquido basado principalmente en anhídrido metiltetrahidroftálico Proveedor: Huntsman, Suiza
Aradur <sup>®</sup> HY 918	Agente de curado de anhídrido, líquido basado en anhídrido metiltetrahidroftálico Proveedor: Huntsman, Suiza

## ES 2 423 602 T3

Aradur <sup>®</sup> HY 925	Agente de curado de anhídrido preacelerado, flexibilizado, líquido basado principalmente en anhídrido metiltetrahidroftálico Proveedor: Huntsman, Suiza
Acelerador DY 070	1-metilimidazol; acelerador Proveedor: Huntsman, Suiza
Millisil <sup>®</sup> W12	Harina de sílice Proveedor: Quarzwerke, Alemania
Socal <sup>®</sup> U1 S2	Carbonato de calcio Proveedor: Solvay (Brenntag); Suiza

### Ejemplo comparativo 1

Sistema curable que comprende la composición R1 y H1

5

Preparación de la composición R1

10 Se carga un aparato mezclador ESCO<sup>®</sup> que puede calentarse 2.51 equipado con disolventador, agitador de ancla y una bomba de vacío con 419,5 g de resina epoxídica (Araldite<sup>®</sup> CY 225), 2,0 g de Aerosil<sup>®</sup> R 202, 2,0 g de Dynasilan<sup>®</sup> GLYMO, 1,0 g de BYK<sup>®</sup> A 501, 3,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 316 F y 7,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 645 T. Se mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 60°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 565,5 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolventador a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 60°C.

15

Preparación de la composición H1

20 Se carga un aparato mezclador ESCO<sup>®</sup> que puede calentarse 2.51 equipado con disolventador, agitador de ancla y una bomba de vacío con 354,6 g de endurecedor de anhídrido (Aradur<sup>®</sup> HY 925), 2,0 g de Aerosil<sup>®</sup> R 202 y 1,0 g de BYK<sup>®</sup> A 501. Se mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 50°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 598,2 g de wollastonita y 44,2 g de Socal<sup>®</sup> U1S2 en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolventador a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min a presión reducida (10 mbar) a 50°C.

### 25 Ejemplo comparativo 2

Sistema curable que comprende la composición R2 y H2

Preparación de la composición R2

30

35 Se carga un aparato mezclador ESCO<sup>®</sup> que puede calentarse 2.51 equipado con disolventador, agitador de ancla y una bomba de vacío con 388,8 g de resina epoxídica (Araldite<sup>®</sup> CY 225), 2,0 g de Aerosil<sup>®</sup> R 202, 2,0 g de Dynasilan<sup>®</sup> GLYMO, 1,0 g de BYK<sup>®</sup> A 501, 3,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 316 F y 7,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 645 T. Se mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 60°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 596,2 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolventador a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 60°C.

Preparación de la composición H2

40

45 Se carga un aparato mezclador ESCO<sup>®</sup> que puede calentarse 2.51 equipado con disolventador, agitador de ancla y una bomba de vacío con 180,0 g de endurecedor de anhídrido (Aradur<sup>®</sup> HY 225), 140,0 g de Aradur<sup>®</sup> HY 918, 2,17 g de acelerador DY 070, 3,0 g de Aerosil<sup>®</sup> R 202, 1,0 g de BYK<sup>®</sup> A 501 y 1,0 g de BYK<sup>®</sup> 410. Se mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 50°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 672,83 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolventador a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 50°C.

### 50 Ejemplo comparativo 3

Sistema curable que comprende la composición R3 y H3

Preparación de la composición R3

55 Se carga un aparato mezclador ESCO<sup>®</sup> que puede calentarse 2.51 equipado con disolventador, agitador de ancla y una bomba de vacío con 388,8 g de resina epoxídica (Araldite<sup>®</sup> CY 225), 10,0 g de Aerosil<sup>®</sup> R 202, 2,0 g de Dynasilan<sup>®</sup> GLYMO, 1,0 g de BYK<sup>®</sup> A 501, 5,0 g de BYK<sup>®</sup> 410, 3,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 316 F y 7,0 g de Bayferrox<sup>®</sup> 645 T. Se

mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 60°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 583,2 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolvedor a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 60°C.

5

Preparación de la composición H3

Se carga un aparato mezclador ESCO® que puede calentarse 2.51 equipado con disolvedor, agitador de ancla y una bomba de vacío con 180,0 g de endurecedor de anhídrido (Aradur® HY 225), 140,0 g de Aradur® HY 918, 2,17 g de acelerador DY 070, 10,0 g de Aerosil® R 202, 1,0 g de BYK® A 501 y 5,0 g de BYK® 410. Se mezclan los componentes durante 30 min. mientras se calienta hasta 50°C y se agita a 100 rpm a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 661,83 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolvedor a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 50°C.

10

15

Ejemplo según la invención

Sistema curable según la invención que comprende la composición A1 y la composición B1

20

Preparación de la composición A1

Se carga un aparato mezclador ESCO® que puede calentarse 2.51 equipado con disolvedor, agitador de ancla y una bomba de vacío con 260,0 g de resina epoxídica (Araldite® CY 225) y se calienta hasta 110°C mientras se agita (100 rpm). A 110°C, se añaden 2,7 g de Irgaclear D® a la resina y se agita la mezcla durante 2 h a 110°C. Tras conseguir una disolución transparente, se añaden 128,8 g de resina epoxídica (Araldite® CY 225), se enfría la mezcla hasta 65°C y se cargan además 2,0 g de Aerosil® R 202, 2,0 g de Dynasilan® GLYMO, 1,0 g de BYK® A 501, 3,0 g de Bayferrox® 316 F y 7,0 g de Bayferrox® 645 T en el recipiente. Se agita la mezcla a 100 rpm durante 15 min. a 60°C a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 593,5 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolvedor a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 60°C.

25

30

Preparación de la composición B1

Se carga un aparato mezclador ESCO® que puede calentarse 2.51 equipado con disolvedor, agitador de ancla y una bomba de vacío con 140,0 g de endurecedor de anhídrido (Aradur® HY 225), 180,0 g de Aradur® HY 918, 2,17 g de acelerador DY 070, 15,0 g de Aerosil® R 202, 1,0 g de BYK® A 501 y 5,0 g de BYK® 410. Se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a 50°C a presión reducida (10 mbar). Posteriormente, se añaden 656,83 g de wollastonita en porciones mientras se agita a 100 rpm seguido por el uso del disolvedor a 3000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Finalmente, se agita la mezcla a 100 rpm durante 30 min. a presión reducida (10 mbar) a 50°C.

35

40

Las cantidades referidas en las tablas que siguen se facilitan en partes en peso.

Tabla 2a: Sistemas curables según los ejemplos comparativos

Componente	Ejemplo comparativo 1 Sistemas curables que comprenden R1 y H1		Ejemplo comparativo 2 Sistemas curables que comprenden R2 y H2		Ejemplo comparativo 3 Sistemas curables que comprenden R3 y H3	
	Composición de resina R1	Composición de endurecedor H1	Composición de resina R2	Composición de endurecedor H2	Composición de resina R3	Composición de endurecedor H3
resina epoxídica (Araldite® CY 225)	419,5		388,8		388,8	
endurecedor (Aradur® HY 925)		354,6				
endurecedor (Aradur® HY 225)				180,0		180,0
Aerosil® R 202	2,0	2,0	2,0	3,0	10,0	10,0
Dynasilan® GLYMO	2,0		2,0	-	2,0	-

BYK® A 501	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bayferrox® 316 F	3,0	-	3,0	-	3,0	-
Bayferrox® 645 T	7,0	-	7,0	-	7,0	-
Wollastonita	565,5	598,2	596,2	672,83	583,2	661,83
Socal® U1 S2	-	44,2	-	-	-	
Aradur® HY 918	-	-	-	140,0	-	140,0
Acelerador DY 070	-	-	-	2,17	-	2,17
BYK® 410	-	-	-	1,0	5,0	5,0

Tabla 2b: Sistema curable según la invención

Componente	Sistema curable según la invención que comprende A1 y B1	
	Composición A1	Composición B1
resina epoxídica (Araldite® CY 225)	388,8	
endurecedor (Aradur® HY225)		140,0
Aerosil® R 202	2,0	15,0
Dynasylan® GLYMO	2,0	-
BYK® A 501	1,0	1,0
Bayferrox® 316 F	3,0	-
Bayferrox® 645 T	7,0	
Wollastonita	593,5	656,83
Aradur® HY 918	-	180,0
Acelerador DY 070	-	2,17
Irgaclear® D	2,7	
BYK® 410	-	5,0

5 Ejemplo comparativo 4

Sistema curable que comprende por separado los siguientes componentes:

10 R4: resina epoxídica (Araldite® CY 225)

H4: Aradur® HY 925 y

F4: Millisil® W12

15 Antes de curar el sistema curable, se mezclan los componentes en las cantidades que siguen:

100 partes en peso de R4

20 80 partes en peso de H4 y

270 partes en peso de F4

Preparación de productos curados

25 I) Preparación de un producto curado (C2) basado en el ejemplo comparativo 4 mediante las siguientes etapas:

1. Secar la sílice en un horno a 100°C

30 2. Transferir la resina epoxídica R4 a una mezcladora para la resina y el endurecedor H4 a una mezcladora separada para el endurecedor

3. Calentar la resina R4 y el endurecedor H4 hasta aproximadamente 40°C

35 4. Adición de sílice secada a la resina R4 y el endurecedor H4

5. Mezclar la resina R4 y la sílice así como el endurecedor H4 y la sílice a 50°C y una presión de 5 mbar durante 2 horas

6. Combinación de la resina R4 y la carga y el endurecedor H4 y la carga
7. Mezclar la mezcla combinada a 50°C y 5 mbar
- 5 8. Transferir la mezcla a un depósito a presión
9. Inyectar desde el depósito a presión hasta un molde (T= 140°C)
- 10 10. Mantener el material en el molde durante 20 min.
11. Abrir el molde, sacar la pieza
12. Poner la pieza en un horno a 140°C durante 10 horas
- 15 II) Procedimiento general para preparar los productos curados C1 y C3 basados en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 3 mediante las siguientes etapas:
1. Precalear la composición que comprende la resina epoxídica y la composición que comprende el endurecedor en recipientes de suministro durante 10 horas a de 40 a 50°C
- 20 2. Combinar las dos composiciones y transferir la mezcla a una mezcladora
3. Mezclar la mezcla a 5 mbar durante 1 hora
- 25 4. Transferir la mezcla a un depósito a presión
5. Inyectar desde el depósito a presión hasta un molde (T= 140°C)
- 30 6. Mantener la mezcla en el molde durante 20 min.
7. Abrir el molde, sacar la pieza
8. Poner la pieza en un horno a 140°C durante 10 horas
- 35 III) Procedimiento para la preparación del producto curado (C4) según la invención basado en el sistema curable según el ejemplo de la invención
1. Tomar el recipiente de la composición A1 y la composición B1 tal como se suministran y usar un equipo de medición y dosificación de dos componentes convencional; suministrado por fabricantes de equipos como DOPAG, 2KM, Rheinhard Tech y otros.
- 40 2. Extraer por bombeo la composición A1 y la composición B1 a 25°C a la misma velocidad de flujo a través de una mezcladora estática al interior de un molde (T= 140°C)
- 45 3. Mantener la mezcla en el molde durante 20 min.
4. Abrir el molde, sacar la pieza acabada

Tabla 3: Comparación de propiedades de sistemas curados

	Sistema curable curado C1 según el ejemplo comparativo 1 (la razón de mezclado en peso de R1 con respecto a H1 es de 1:1)	Sistema curable curado C2 según el ejemplo comparativo 4 (sistema no llenado previamente)	Sistema curable curado C3 según el ejemplo comparativo 3 (la razón de mezclado en volumen de R3 con respecto a H3 es de 1:1)	Sistema curable curado C4 según la invención (la razón de mezclado en volumen de A1 con respecto a B1 es de 1:1)
Viscosidad a 60°C <sup>1)</sup> Mezcla	2000 m Pas	7000 m Pas	9100 m Pas	10500 m Pas
Tiempo de gelificación a 100°C <sup>2)</sup>	70 min.	70 min.	23 min.	25 min.
Temperatura de transición vítrea (DSC) <sup>3)</sup>	110-120°C	105-125°C	105-115°C	105-120°C
Resistencia a la flexión <sup>4)</sup>	125 MPa	117 MPa	115 MPa	115 MPa

Tensión superficial <sup>5)</sup>	1,3%	1,4%	1,1%	1,2%
Módulo E a partir de la prueba de tracción <sup>6)</sup>	11 000 MPa	10500 MPa	10500 MPa	11000 MPa
Resistencia a la tracción <sup>7)</sup>	85 MPa	75 MPa	75 MPa	80 MPa
Alargamiento a la rotura <sup>8)</sup>	1,4%	1,2%	0,9%	0,9%
Factor de intensidad de tensión crítica K1C <sup>9)</sup>	2,9 MPa	1,9 MPa	2,8 MPa	3,0 MPa
Energía específica a la rotura G1C <sup>10)</sup>	710 J/m <sup>2</sup>	325 J/m <sup>2</sup>	600 J/m <sup>2</sup>	715 J/m <sup>2</sup>

<sup>1)</sup> determinada a 60°C con un equipo Rheomat (tipo 115, norma MS DIN 125; D = 10 1/s)  
<sup>2)</sup> determinada según la norma ISO 9396 medido con instrumentos Gelnorm  
<sup>3)</sup> determinada según la norma ISO 11357-2  
<sup>4)</sup> determinada según la norma ISO 178, dimensión de la probeta: 80 x 10 x 4 mm; velocidad de prueba: 2,00 mm/min.  
<sup>5)</sup> determinada según la norma ISO 178, dimensión de la probeta: 80 x 10 x 4 mm; velocidad de prueba: 2,00 mm/min.  
<sup>6)</sup> determinado según la norma ISO 178, dimensión de la probeta: 80 x 10 x 4 mm; velocidad de prueba: 2,00 mm/min.  
<sup>7)</sup> según la norma ISO 527-1 (1993), probeta de tipo B (190 x 20,5 x 4 mm); velocidad de prueba: 1,00 mm/min.  
<sup>8)</sup> según la norma ISO 527-1 (1993), probeta de tipo B (190 x 20,5 x 4 mm); velocidad de prueba: 1,00 mm/min.  
<sup>9), 10)</sup> tenacidad a la fractura expresada en valores de K1C y G1C, determinado según la norma PM 216, dimensión de las probetas: 80 x 34 x 4 mm; velocidad de prueba: 0,50 mm/min.

Estabilidad a la sedimentación

- 5 Con el fin de determinar la estabilidad a la sedimentación de las composiciones usadas para construir un sistema curable, se han medido el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en un intervalo de frecuencias de desde 0,01 Hz hasta 10 Hz a 25°C. La medición se ha llevado a cabo con un instrumento TA AR-G2 (reómetro de tensión controlada) en un intervalo de frecuencias de desde 0,01 Hz hasta 10 Hz a 25°C según la norma ISO 6721-10.
- 10 Se ha observado una buena estabilidad en almacenamiento/estabilidad a la sedimentación si a una frecuencia inferior a 0,1 Hz el módulo de almacenamiento (G') se superior al módulo de pérdida (G'').
- 15 Un módulo de almacenamiento que es casi igual al módulo de pérdida a una frecuencia superior a 10 Hz indica un buen comportamiento de bombeo de la composición.
- La figura 1 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición R2 del ejemplo comparativo 2.
- 20 En el intervalo de desde 0,01 hasta 10 Hz, el módulo de almacenamiento es inferior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición R2 no es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación.
- La figura 2 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición R3 del ejemplo comparativo 3.
- 25 A una frecuencia inferior a 0,1 Hz, el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición R3 es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación.
- 30 La figura 3 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición A1 del sistema curable según la invención. A una frecuencia inferior a 0,1 Hz, el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición A1 es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación. Además, para una frecuencia superior a 10 Hz, el módulo de almacenamiento es casi igual al módulo de pérdida, lo que indica que la composición A1 puede bombearse.
- 35 La figura 4 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición H2.
- En el intervalo de frecuencias de 0,01 a 10 Hz, el módulo de almacenamiento es inferior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición H2 no es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación.
- 40 La figura 5 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición H3 del ejemplo comparativo 3.

A una frecuencia inferior a 0,1 Hz, el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición H3 es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación.

5 La figura 6 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la composición B1 del sistema curable según la invención.

10 En el intervalo de frecuencias inferior a 0,1 Hz, el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida, lo que indica que la composición B1 es estable en almacenamiento/estable a la sedimentación. Además, a una frecuencia superior a 10 Hz, el módulo de almacenamiento es casi igual al módulo de pérdida, lo que indica que la composición B1 puede bombearse.

La figura 7 muestra el módulo de almacenamiento así como el módulo de pérdida de la mezcla de la composición A1 y la composición B1 (la razón de mezclado en volumen es de 1:1).

15 A una frecuencia inferior a 0,1 Hz, el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida, lo que indica una buena estabilidad en almacenamiento/estabilidad a la sedimentación.

A una frecuencia superior a 10 Hz, el módulo de almacenamiento es casi igual al módulo de pérdida, lo que indica un buen comportamiento de bombeo.

20 Capacidad de flujo

Con el fin de determinar la capacidad de flujo de los sistemas curables, se ha llevado a cabo la siguiente prueba:

25 Se ensambla una placa con dos moldes Martens (figura 8 y 9). Se calienta la placa hasta 80°C y se aplican 5 g de la probeta que tiene una temperatura de 40°C con una inyección en el extremo cerrado del molde Martens. Posteriormente, se gira el molde con un ángulo de 78° (véase la figura 8). Tras un minuto, se coloca la forma en posición horizontal en el horno para curar 30 minutos a 140°C.

30 La figura 10 muestra el comportamiento de flujo del sistema curable según el ejemplo comparativo 3 (sistema curable C3) así como el comportamiento de flujo del sistema curable C4.

Puede observarse que en las mismas condiciones el sistema curable C4 según la presente invención demuestra una mejor capacidad de flujo que el sistema curable C3 (no según la invención).

35 Tabla 4: Capacidad de flujo y capacidad de sedimentación de sistemas curables

Sistema	Viscosidad <sup>1)</sup>	Viscosidad promedio de la composición de endurecedor y la composición de resina epoxídica	Diferencia <sup>3)</sup> en %	Estabilidad a la sedimentación <sup>4)</sup>	Capacidad de flujo <sup>5)</sup>
Sistema C5 <sup>2)</sup>	4,8 Pas	4,7 Pas	2% más	mala	buena
Sistema C3	9,0 Pas	21,9 Pas	59% menos	buena	mala
Sistema C4 según la invención	1 0,0 Pas	17,3 Pas	42% menos	buena	buena

<sup>1)</sup> determinada a 60°C con un equipo Rheomat (tipo 115, norma MS DIN 125; D = 10 s<sup>-1</sup>)

<sup>2)</sup> mezcla de la composición H2 y R2 con una razón de mezclado en volumen de 1:1

<sup>3)</sup> diferencia entre el sistema curable y la viscosidad promedio de la composición de endurecedor y la composición de resina epoxídica

<sup>4)</sup> la estabilidad a la sedimentación se determinó mediante medidas de G' and G'' tal como se explicó anteriormente.

<sup>5)</sup> La capacidad de flujo se ha determinado tal como se mencionó anteriormente.

40 Aún cuando la viscosidad del sistema C4 según la invención en comparación con el ejemplo comparativo 3 (sistema C3) demuestra una viscosidad a 60°C que es casi la misma de los resultados obtenidos para la capacidad e flujo son significativamente diferentes (véase la figura 10).

## REIVINDICACIONES

1. Sistema curable que comprende al menos dos composiciones (A) y (B) en el que la composición (A) comprende:
- 5 a-1) al menos una resina epoxídica,
- a-2) al menos un agente tixotrópico inorgánico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales pirogénicos, óxidos de semimetales pirogénicos y silicatos estratificados,
- 10 a-3) al menos un agente gelificante orgánico seleccionado del grupo que consiste en (i) un producto de reacción de un ácido graso seleccionado del grupo que consiste en ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido hidroxiesteárico, ácido erúrico, ácido láurico, etilenbis(ácido esteárico) y etilenbis(ácido oleico) y una poliamina seleccionada del grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y polietilendipoliamina, (II) una cera de aceite de ricino, (III) un derivado de sorbitol seleccionado del grupo que consiste en dibenciliden-sorbitol y tribenciliden-sorbitol que tienen opcionalmente un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el anillo de fenilo y (iv)  $\alpha,\gamma$ -di-n-butiramida del ácido N-lauroil-L-glutámico, derivados de colesterol, derivados de aminoácido, ácido 12-hidroxiesteárico;
- 15 a-4) al menos un 10% en peso de una o más cargas, basándose el peso en el peso total de la composición (A);
- 20 y en el que la composición (B) comprende:
- 25 b-1) al menos un endurecedor para resinas epoxídicas,
- b-2) al menos un agente tixotrópico inorgánico seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metales pirogénicos, óxidos de semimetales pirogénicos y silicatos estratificados,
- 30 b-3) al menos un agente tixotrópico orgánico seleccionado de carbamatos y
- b-4) al menos un 10% en peso de una o más cargas, basándose el peso en el peso total de la composición (B).
- 35 2. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (A) comprende uno o más agentes tixotrópicos inorgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A).
- 40 3. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (B) comprende uno o más agentes tixotrópicos inorgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 5% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (B).
- 45 4. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (A) comprende uno o más agentes gelificantes en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 10% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (A).
- 50 5. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (B) comprende uno o más agentes tixotrópicos orgánicos en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 10% en peso, basándose el peso en el peso total de la composición (B).
- 55 6. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (A) y/o la composición (B) comprende una o más cargas, seleccionadas del grupo que consiste en arena de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  silanizado,  $AlO(OH)$ , nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomía, creta,  $CaCO_3$ , barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita.
- 60 7. Sistema curable según la reivindicación 19, en el que la composición (A) comprende un agente gelificante orgánico seleccionado del grupo que consiste en dibenciliden-sorbitol y tribenciliden-sorbitol.
- 65 8. Sistema curable según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente tixotrópico orgánico es un carbamato que es un urea-uretano polimérico preparado mediante una primera reacción de un diisocianato con un polioli; en el que se usa diisocianato en exceso para formar una mezcla de isocianatos que comprende un prepolímero de uretano doblemente terminado en NCO y diisocianato en exceso; y seguido por una segunda reacción de la mezcla de isocianatos con una mezcla de aminas que

- 5 comprende al menos una monoamina primaria y al menos una diamina primaria; en el que la cantidad de diamina es de desde 0,1 hasta 45 equivalentes, basándose en 100 equivalentes de la mezcla de monoamina primaria y diamina primaria; con la condición de que tras la segunda reacción el urea-uretano polimérico presente está sustancialmente libre de isocianato y de la monoamina y la diamina, en el que el diisocianato, el polioliol, la monoamina y la diamina pueden ser componentes individuales o mezclas.
9. Método para la fabricación de un producto curado que comprende las etapas:
- 10 a) preparar una mezcla que comprende la composición (A) y la composición (B) del sistema curable tal como se definió en al menos una de las reivindicaciones anteriores y
- b) al menos curar parcialmente la mezcla obtenida en la etapa a).
- 15 10. Método según la reivindicación 11, no comprendiendo el método una etapa de desgasificación.
11. Producto curado que puede obtenerse mediante un método según la reivindicación 9 ó 10.
12. Uso del producto curado según la reivindicación 11 como aislante eléctrico.
- 20 13. Uso del sistema curable según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de componentes o piezas de equipo eléctrico.

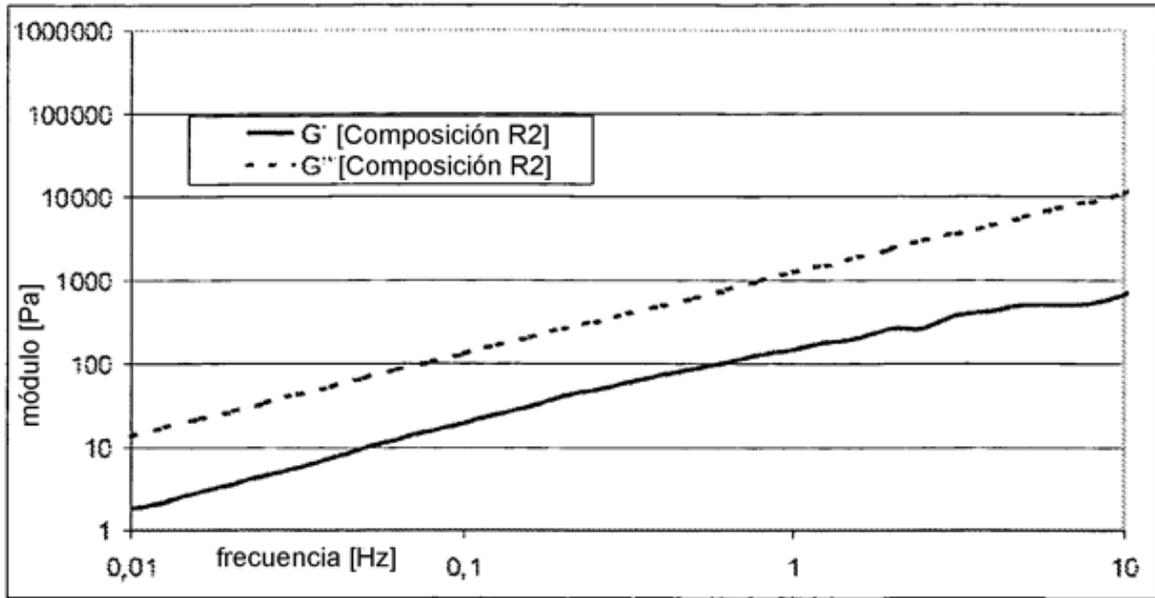


Fig.1

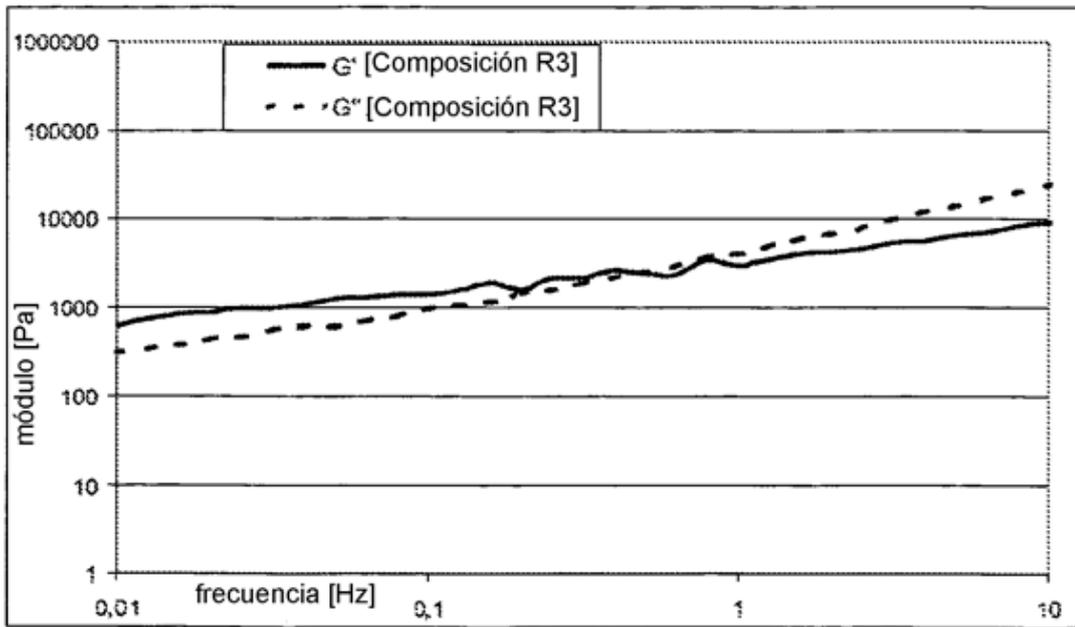


Fig.2

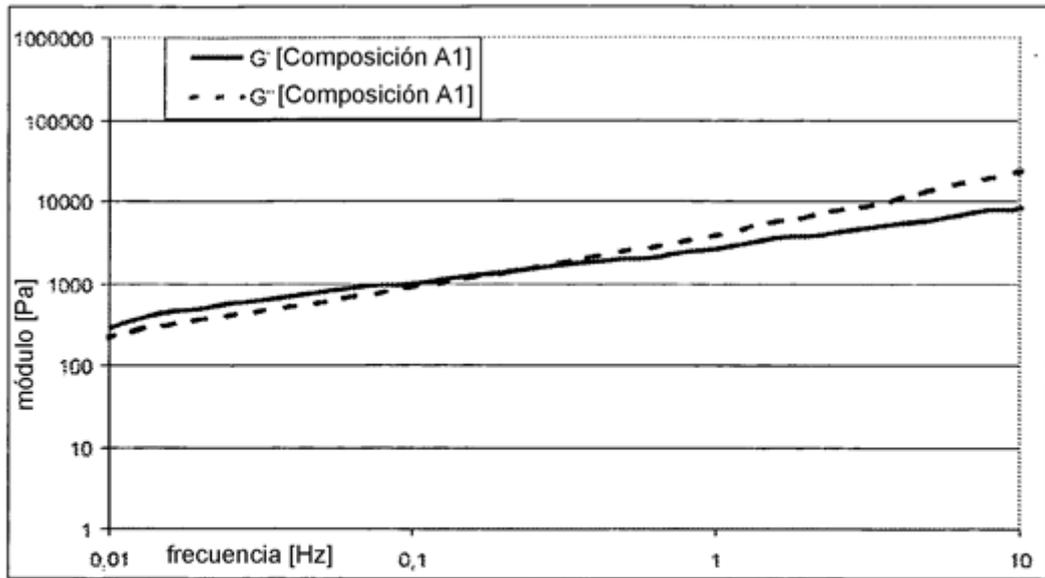


Fig.3

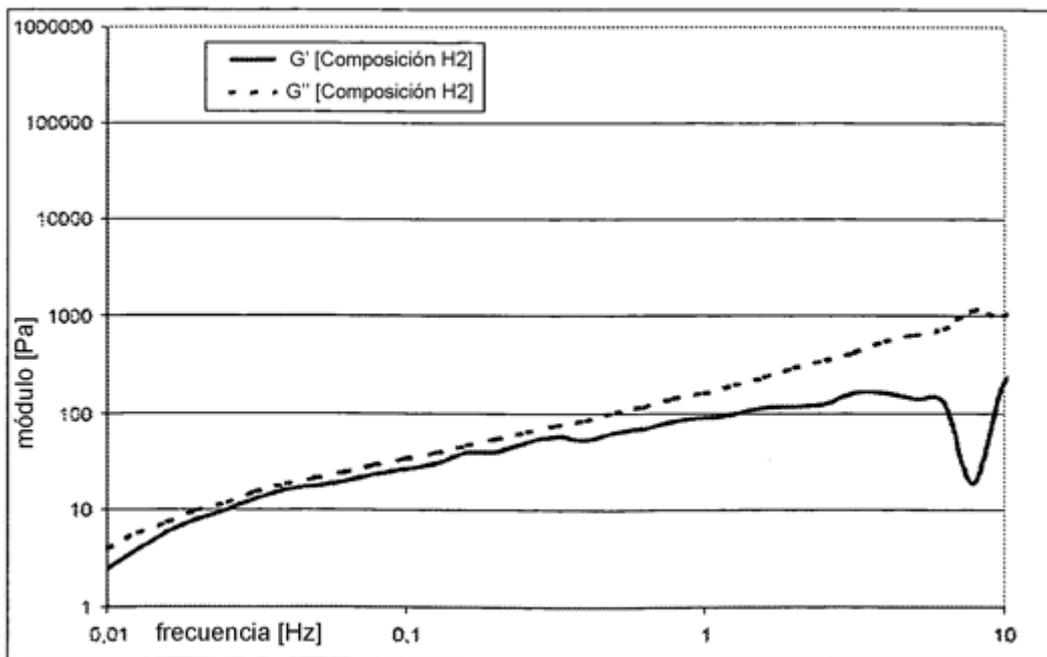


Fig.4

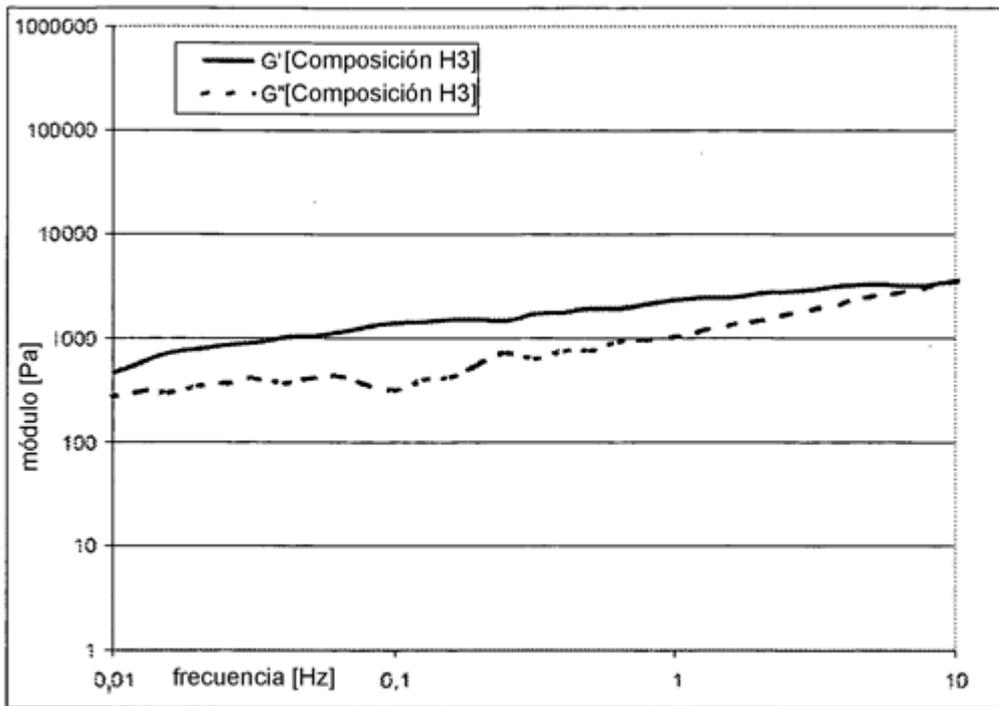


Fig.5

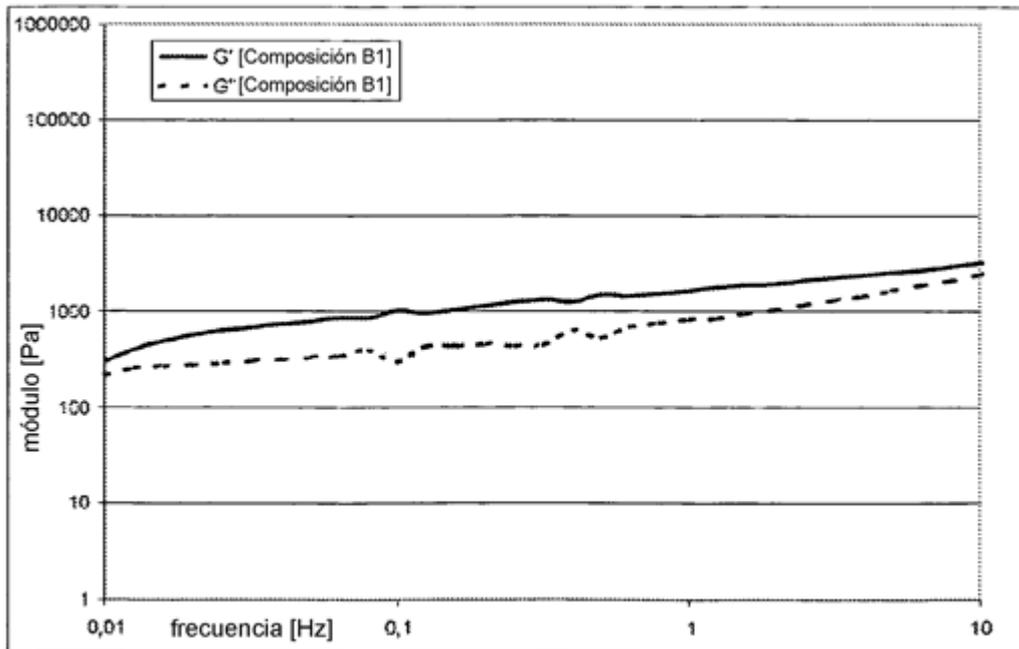
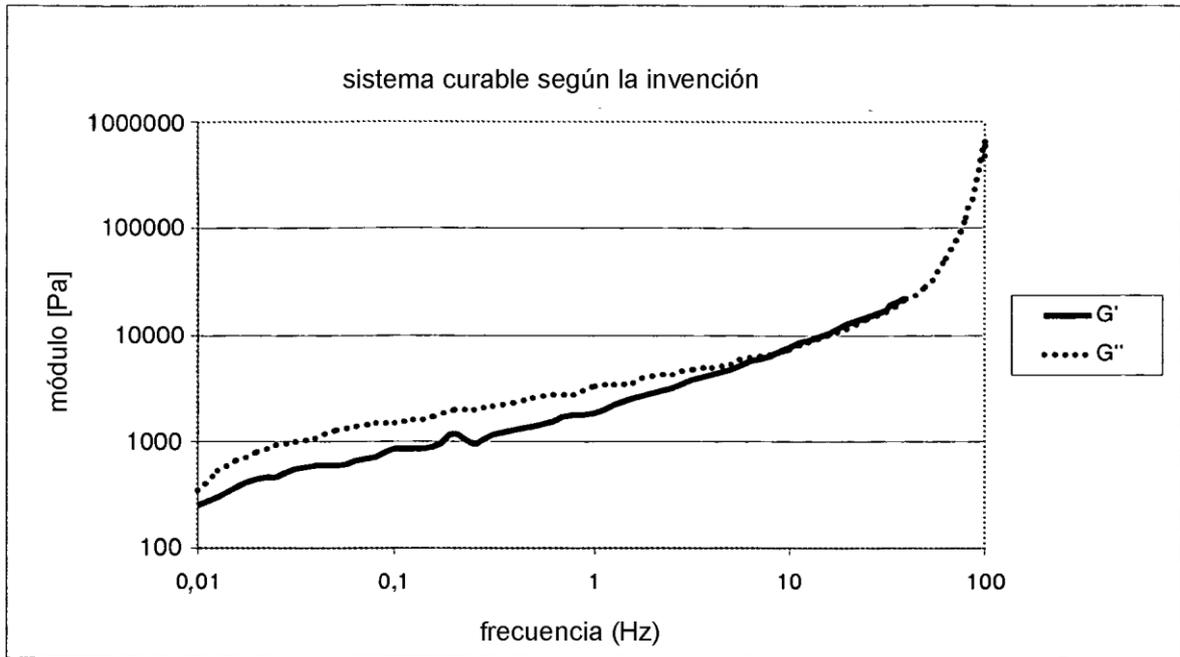
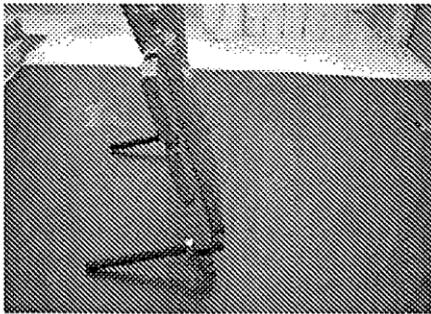


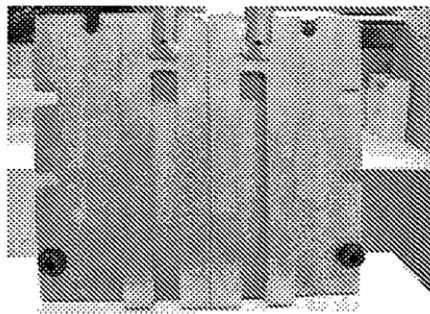
Fig.6



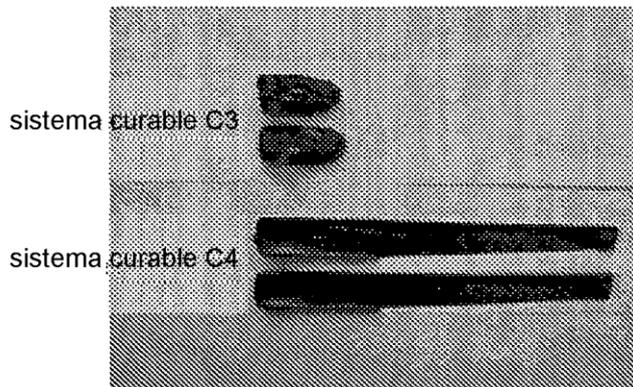
**Fig.7**



**Fig.8**



**Fig.9**



**Fig.10**