

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 526**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/00** (2006.01)

**H05K 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011 E 11799398 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2655468**

54 Título: **Composiciones de resina epoxi que contienen grupos epoxi y éster vinílico**

30 Prioridad:

**21.12.2010 DE 102010063808**

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

**13.01.2015**

73 Titular/es:

**ELANTAS GMBH (100.0%)  
Abelstrasse 45  
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**SULZBACH, HORST;  
ZHOU, MEIYONG y  
CHEN, WAN LI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 526 526 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

Composiciones de resina epoxi que contienen grupos epoxi y éster vinílico

La invención se refiere a un material de recubrimiento que contiene composiciones de resina epoxi que contienen grupos epoxi y éster vinílico, así como a su uso para el aislamiento de componentes y aparatos eléctricos y electrónicos.

Actualmente, las composiciones estándar líquidas usadas para el aislamiento eléctrico son a base de poliésteres insaturados (UP) o resinas epoxi (EP).

Los sistemas UP, que se usan como resina de impregnación, contienen un diluyente reactivo tal como, por ejemplo, estireno, y causan, con ello, emisiones de monómeros correspondientemente elevadas durante el endurecimiento, o están exentos de monómeros con la viscosidad más elevada asociada a ello. La polimerización radical se realiza habitualmente usando un iniciador de radicales térmico o mediante irradiación con luz UV.

Los sistemas de resina epoxi que se usan se endurecen mediante calor. Como componente endurecedor sirven, a este respecto, o bien anhídridos de ácido o bien, si no, en el caso de endurecimiento catalítico, ácidos de Lewis, por ejemplo complejos  $\text{BCl}_3$ -amina.

Una descripción amplia de polímeros que se usan como resinas de impregnación se encuentra en Horst Sulzbach (editor), "Polymers for Electrical Insulation", Verlag Moderne Industrie 2008, ISBN 978-3-937889-82-5 y las citas mencionadas en el mismo.

Los ésteres epoxivinílicos presentan muchas de las propiedades ventajosas de sistemas de resina epoxi tales como una buena procesabilidad y resistencia a productos químicos y, además, pueden diluirse en disolventes acrílicos con un contenido de VOC muy reducido (VOC = *volatile organic compounds*, compuestos orgánicos volátiles). En el documento US 5.984.647 se describe el uso de dichos sistemas para la impregnación de un motor hermético. No obstante, las fuerzas adhesivas de estos sistemas no alcanzan los valores que son posibles en principio con sistemas de resina epoxi.

Las propiedades de endurecimiento UV de composiciones de resinas epoxi con grupos epoxi que solo han reaccionado parcialmente se describen por Saiki y col. en el Journal of Applied Polymer Science 117 (2010) 3466-3472 y por Park y col. en el International Journal of Adhesives & Adhesives 29 (2009) 710 - 717. El documento US 4.888.269 describe dichas resinas que contienen grupos epoxi y grupos acrilato en asociación con diluyentes reactivos polifuncionales que contienen grupos vinilo con más de 2 grupos vinilo, endureciéndose los sistemas descritos en el mismo con aminas y usándose como tintas resistentes a la soldadura.

Es objetivo de la invención proporcionar un sistema de resina de impregnación que reúna las buenas propiedades de adherencia y la estabilidad a largo plazo de sistemas de resina epoxi con la buena elasticidad de sistemas de contienen grupos acrilato, tenga una viscosidad reducida y solo contenga cantidades reducidas de VOC.

El objetivo se logra mediante un material de recubrimiento que contiene

i) 100 partes en peso de una composición de resina epoxi que contiene

a) el producto de reacción de

a1) uno o varios compuestos epoxi con al menos 2 grupos epoxi y

a2) de 0,2 a 0,9 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus mezclas por mol de grupos epoxi, como componente A;

b) un disolvente que contiene grupos vinilo como componente B;

estando constituido el disolvente que contiene grupos vinilo del componente B en al menos el 90 % en peso por disolventes que contienen grupos vinilo difuncionales, con respecto a la suma de todos los disolventes que contienen grupos vinilo,

ii) de 0,1 a 10 partes en peso de un iniciador de polimerización formador de radicales,

iii) de 0,1 a 5 partes en peso de un endurecedor, que es un ácido de Lewis.

Sorprendentemente, se ha demostrado que un sistema de resina epoxi en el que los grupos oxirano solo se han transformado parcialmente en grupos éster vinílico muestran una fuerza de adherencia comparable a las resinas epoxi y se pueden mezclar sin ningún problema con diluyentes reactivos que posean un grupo vinilo y una funcionalidad éster.

Los sistemas híbridos de epoxi-éster vinílico (EVHS) usados según la invención pueden endurecerse mediante calor, polimerizando los grupos éster vinílico mediante un iniciador de radicales y reticulando los grupos epoxi mediante un ácido de Lewis activado térmicamente.

5 De este modo, se proporcionan sistemas de resina según la invención para el aislamiento eléctrico con unas propiedades de resistencia a la temperatura, adherencia y aislamiento eléctrico sobresalientes en estado endurecido. La resina puede usarse para sola o en combinación con materiales de aislamiento sólidos (bandas, etc.), para aislar aparatos eléctricos tales como motores, transformadores y generadores.

10 Las composiciones de resina epoxi que se usan según la invención contienen un producto de reacción parcial de uno o varios compuestos con funcionalidad epoxi con 2 o más grupos epoxi con ácido acrílico o ácido metacrílico, no haciéndose reaccionar todos los grupos epoxi y, por lo tanto, permaneciendo aún anillos de oxirano en la molécula. Este producto de reacción parcial se diluye con un diluyente reactivo que contiene grupos vinilo.

15 Los compuestos con funcionalidad epoxi con al menos 2 grupos epoxi adecuados son los ésteres diglicídicos de bisfenol A y bisfenol F, siendo preferente el éster glicídico de bisfenol A. Los compuestos con funcionalidad epoxi adecuados con al menos 2 grupos epoxi son además compuestos epoxi a base de fenolnovolac o cresolnovolac. Estos se obtienen mediante reacción de resinas de fenol-formaldehído o respectivamente resinas de cresol-formaldehído con epiclorhidrina o metilepiclorhidrina como glicidiléter o metilglicidiléter. Los fenolnovolac-(metil)glicidiléteres y cresolnovolac-(metil)glicidiléteres presentan, en general, un punto de fusión en el intervalo de 60 a 120 °C, preferentemente de 70 a 100 °C, y presentan por molécula, en promedio, de 2 a 20, preferentemente de 3 a 10 grupos epoxi.

20 Los compuestos con funcionalidad epoxi se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación con ácido acrílico o ácido metacrílico a temperaturas de, en general, 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C. Los catalizadores de esterificación adecuados son aminas terciarias tales como trietilamina o diazabiciclooctano o sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de tetrametilamonio.

Es preferente un producto de reacción de

25 a1) uno o varios compuestos epoxi con al menos 2 grupos epoxi y

a2) de 0,3 a 0,7 moles, de modo particularmente preferente de 0,35 a 0,65 moles, de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus mezclas por mol de grupos epoxi.

30 Los disolventes que contienen grupos vinilo adecuados (también denominados diluyentes reactivos) son diluyentes reactivos monofuncionales, difuncionales y polifuncionales con, en general, de 1 a 6 grupos vinilo. Son preferentes los acrilatos y metacrilatos de dioles y polioles con, en general, de 2 a 6 grupos OH. Son particularmente preferentes los acrilatos y metacrilatos de dioles, por ejemplo di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de dietileglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, así como otros di(met)acrilatos producidos a gran escala técnica.

35 Diluyentes polifuncionales con 3 a 6 grupos vinilo adecuados son, por ejemplo, los ésteres de ácido (met)acrílico de trimetilolpropano, pentaeritritol o dipentaeritritol, o los ésteres de alilalcohol de ácido trimelítico o piromelítico.

Pueden usarse diluyentes reactivos con funcionalidad 3 o superior para aumentar la densidad de reticulación también junto con diluyentes reactivos difuncionales.

Además, pueden usarse conjuntamente diluyentes reactivos con solo un grupo vinilo. Ejemplos son (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hexilo y (met)acrilato de octilo.

40 Preferentemente, las composiciones de resina epoxi o materiales de recubrimiento según la invención, con respecto a la suma de todos los diluyentes reactivos, contienen al menos el 90 % en peso, de modo particularmente preferente al menos el 95 % en peso, particularmente exclusivamente, diluyentes reactivos difuncionales, es decir, aquellos con 2 grupos vinilo, por ejemplo di(met)acrilato de butanodiol.

45 En general, las composiciones de resina epoxi según la invención contienen del 40 al 70 % en peso, preferentemente del 45 al 65 % en peso, de producto de reacción de compuesto epoxi y ácido (met)acrílico (componente A) y del 23 al 58 % en peso, preferentemente del 30 al 48 % en peso de disolvente que contiene grupos vinilo (diluyente reactivo, componente B), siendo la suma de los componentes A y B el 100 % en peso.

50 Las composiciones de resina epoxi se endurecen según un denominado mecanismo dual, endureciéndose, por una parte, los grupos epoxi mediante un ácido de Lewis como catalizador y reticulándose, por otra parte, los enlaces dobles de los grupos (met)acrilato mediante un iniciador de polimerización formador de radicales que puede activarse con calor o mediante luz UV.

Los iniciadores de polimerización formadores de radicales ii) adecuados son los iniciadores de polimerización conocidos por el experto. Iniciadores de polimerización que pueden activarse mediante luz UV preferentes son 4,4'-dimetilbencilcetal, 4,4'-dimetoxibenzoína, benzoínmetiléter y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

Iniciadores de polimerización que pueden activarse con calor preferentes son peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo.

Ácidos de Lewis adecuados son complejos de BF<sub>3</sub> o BCl<sub>3</sub> con aminas terciarias, en general tri-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-aminas, por ejemplo BCl<sub>3</sub>-dimetiloctilamina, BF<sub>3</sub>-trimetilamina y BF<sub>3</sub>-tributilamina.

- 5 En una forma de realización particularmente preferente de la invención se usan como endurecedores ácidos de Lewis.

La invención se refiere también al uso de las composiciones de resina epoxi y de los materiales de recubrimiento para el aislamiento de componentes y aparatos eléctricos y electrónicos. La invención se refiere particularmente al uso de composiciones y materiales de recubrimiento para el aislamiento de componentes y aparatos eléctricos y electrónicos que están en contacto con productos químicos o disolventes orgánicos líquidos o en forma de vapor, por ejemplo líquidos de refrigeración. Ejemplos son motores eléctricos usados en unidades de refrigeración que están en contacto con una atmósfera de líquido de refrigeración en forma de vapor o con el líquido de refrigeración mismo. Ejemplos de dichos líquidos de refrigeración son freones con la denominación freón 22 y freón 410. Dichos componentes o aparatos deben estar herméticamente blindados frente a su entorno, por lo que también se habla de "aplicaciones herméticas".

La invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

20 Un matraz de tres bocas con termómetro, agitador y refrigerante de reflujo se alimenta con 633,6 g de resina de bisfenol A-epoxi (denominación comercial E44, equivalente de epoxi de 227,27 g/mol, correspondiente a 2,788 de grupos epoxi), 100,45 g de ácido acrílico (correspondientes a 1,394 grupos carboxilo), 0,528 g de hidroquinona y 0,6336 g de cloruro de tetrametilamonio. La mezcla se calienta a 105 °C. Después de 3 horas la mezcla presenta un índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g.

Esta mezcla de resina se denomina en el texto siguiente A-1.

#### 25 Ejemplos 2 y 3

Se procede como en el ejemplo 1, pero con las cantidades de componentes individuales indicadas en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplos	
	2	3
Resina epoxi E-44	633,6 g	633,6 g
Ácido acrílico	85 g	115 g
Cloruro de tetrametilamonio	0,5 g	0,8 g
Hidroquinona	0,4 g	0,7 g
Índice de acidez	0,2 mg de KOH/g	1,5 mg de KOH/g
Denominación de la resina	A-2	A-3

#### Ejemplo 4

30 Se calientan 620,26 g de un cresolnovolac del tipo "F-51" (equivalente de epoxi de 196,08 g/mol, correspondiente en promedio a 3,162 grupos epoxi por molécula) a 65 °C. Se añaden 0,4 g de hidroquinona, 94,91 g de ácido acrílico (correspondientes a 1,317 grupos carboxilo por molécula del compuesto epoxi) y 0,738 g de cloruro de tetrametilamonio y se dejan reaccionar al aire a 105 °C. Cuando el índice de acidez cae por debajo de 1 mg de KOH/g la reacción se interrumpe mediante enfriamiento. La resina obtenida se denomina A-4.

#### 35 Ejemplos 5 y 6

Las resinas A-5 y A-6 se producen, tal como se describe en el ejemplo 4, con las cantidades de los componentes individuales indicados en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplos	
	5	6
Cresolnovolac F-51	620,26 g	620,26 g
Ácido acrílico	80 g	115 g
Cloruro de tetrametilamonio	0,5 g	0,9 g
Hidroquinona	0,3 g	0,5 g
Índice de acidez	0,15 mg de KOH/g	1,14 mg de KOH/g
Denominación de la resina	A-5	A-6

**Ejemplos 7 a 11:**

- 5 Mediante el mezclado de las resinas A-1 a A-6 con dimetacrilato de butanodiol, peróxido de dicumilo y complejo de tricloruro de boro-dimetiloctilamina se produjeron las composiciones de recubrimiento de resina de impregnación formuladas para aislamiento eléctrico. Sus composiciones y propiedades se exponen en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplos				
	7	8	9	10	11
A-1			35 g		
A-2	65 g			40 g	
A-3					43 g
A-4			25 g		
A-5		60 g		19 g	
A-6					16 g
Dimetacrilato de butanodiol	35 g	40 g	40 g	41 g	38 g
Peróxido de dicumilo	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
BCl <sub>3</sub> -dimetiloctilamina	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Propiedades					
Viscosidad (mPa·s, 23 °C)	320	525	500	427	395
Tiempo de gelificación en min, 8 g a 120 °C	5,51	4,82	4,96	5,10	5,28
Resistencia al apelmazamiento, a 23 °C en N	243	334	296	283	262
Dureza Shore D	68	102	95	84	75

- 10 El tiempo de gelificación se determina según la norma DIN 16945 y la resistencia al apelmazamiento se determina según la norma IEC 61033.

Para el uso de bobinas impregnadas con resina de impregnación en motores herméticos, por ejemplo en refrigeradores, se debe superar el denominado ensayo de aceite. Este se realiza como sigue:

- 15 Se producen bucles de bobinado a partir de alambre barnizado MW 35 tal como se describe en la norma ASTM D 2519. Los bucles de bobinado se sumergen en resina de impregnación y se endurecen durante 3 horas a 150 °C. Se rellena una bomba Parr con 500 ml de aceite mineral. Se introducen 5 bucles de bobinado en el aceite. La bomba se cierra. Después se rellena a través de una válvula con aproximadamente 0,5 kg de freón R 22 (o 410). La bomba se almacena durante 168 horas a 120 °C. Después de enfriamiento y la descompresión se recogen los

## ES 2 526 526 T3

bucles de bobinado y se secan con papel La resistencia al apelmazamiento se analiza y se compara con la de antes del ensayo de aceite. Una caída del 10 % es aún tolerable.

Las resistencias al apelmazamiento según la norma ASTM2519-2 en N se exponen en la tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplos				
	7	8	9	10	11
Antes del ensayo de aceite	243,10	334,52	296,78	283,09	262,40
Después del ensayo de aceite	221,73	326,11	290,04	277,45	238,52

5

### Ejemplo comparativo 1

Se produce una resina de impregnación que no contiene grupos oxirano libres y como está descrita en el ejemplo 1 del documento US 5 984 647 y se prueba como se ha descrito anteriormente.

Los resultados se exponen en comparación con los resultados del ejemplo 11 en la tabla 5.

10 La resistencia a descargas disruptivas (tensión disruptiva) se determinó según la norma IEC 60464, parte 2, y los valores de extracción mediante el pesado de los bucles de bobinado antes y después del ensayo de aceite.

Tabla 5

	Ejemplos	
	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 1
Resistencia a descargas disruptivas (V/my)	1,59	1,32
Extracción de R22 (%)	0,21	0,37
Extracción de R 410 (%)	0,18	0,21
Resistencia al apelmazamiento (N) antes del ensayo de aceite	262	117
Resistencia al apelmazamiento (N) después del ensayo de aceite	238	113

15 La resina de impregnación según la invención según el ejemplo 11 tiene valores de extracción inferiores y una resistencia al apelmazamiento el doble más elevada que la resina de impregnación según el ejemplo comparativo 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Material de recubrimiento que contiene
- i) 100 partes en peso de una composición de resina epoxi que contiene
- a) el producto de reacción de
- 5 a1) uno o varios compuestos epoxi con al menos 2 grupos epoxi y
- a2) de 0,2 a 0,9 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus mezclas por mol de grupos epoxi, como componente A;
- b) un disolvente que contiene grupos vinilo como componente B, estando constituido el disolvente que contiene grupos vinilo del componente B en al menos el 90 % en peso por disolventes que contienen grupos vinilo difuncionales, con respecto a la suma de todos los disolventes que contienen grupos vinilo,
- 10 ii) de 0,1 a 10 partes en peso de un iniciador de polimerización formador de radicales,
- iii) de 0,1 a 5 partes en peso de un endurecedor, que es un ácido de Lewis.
2. Material de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el componente A se hacen reaccionar por mol de grupos epoxi de 0,3 a 0,7 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus mezclas.
- 15 3. Material de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar bisfenol A-diglicidiléter como compuesto epoxi a1).
4. Material de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar un fenolnovolac-glicidiléter como compuesto epoxi a1).
5. Material de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar un cresolnovolac-glicidiléter como compuesto epoxi a1).
- 20 6. Material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el disolvente que contiene grupos vinilo del componente B está seleccionado del grupo constituido por di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de dietileglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol.
- 25 7. Material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el ácido de Lewis es un complejo de  $\text{BF}_3$  o  $\text{BCl}_3$  y una amina terciaria.
8. Uso del material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para el aislamiento de componentes y aparatos eléctricos y electrónicos.
9. Uso de una composición de resina epoxi que contiene
- 30 a) el producto de reacción de
- a1) uno o varios compuestos epoxi con al menos 2 grupos epoxi y
- a2) de 0,2 a 0,9 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico o sus mezclas por mol de grupos epoxi, como componente A;
- b) un disolvente que contiene grupos vinilo como componente B, para el aislamiento de motores eléctricos que se usan en unidades de refrigeración.
- 35 10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar bisfenol A-diglicidiléter como compuesto epoxi a1).
11. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar un fenolnovolac-diglicidiléter como compuesto epoxi a1).
- 40 12. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** en el componente A se hace reaccionar un cresolnovolac-diglicidiléter como compuesto epoxi a1).
13. Uso según una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado porque** el disolvente que contiene grupos vinilo del componente B está constituido en al menos el 90 % en peso por disolventes que contienen grupos vinilo difuncionales, con respecto a la suma de todos los disolventes que contienen grupos vinilo.

**14.** Uso según una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado porque** el disolvente que contiene grupos vinilo del componente B está seleccionado del grupo constituido por di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de dietileglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol.

5 **15.** Uso de un material de recubrimiento que contiene

i) 100 partes en peso de una composición de resina epoxi tal como se define en una de las reivindicaciones 9 a 14,

ii) de 0,1 a 10 partes en peso de un iniciador de polimerización formador de radicales,

iii) de 0,1 a 5 partes en peso de un endurecedor,

10 para el aislamiento de motores eléctricos que se usan en unidades de refrigeración.

**16.** Uso según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el endurecedor iii) es un ácido de Lewis.

**17.** Uso según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el ácido de Lewis es un complejo de  $\text{BF}_3$  o  $\text{BCl}_3$  y una amina terciaria.

**18.** Uso según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el endurecedor iii) es un anhídrido de ácido carboxílico.

15