

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 613**

51 Int. Cl.:

C08G 59/22 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

H01B 13/16 (2006.01)

H01B 19/04 (2006.01)

H02K 3/30 (2006.01)

H02K 3/40 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

H01B 3/40 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

H01B 19/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2013 E 13703619 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2815407**

54 Título: **Resina de aislamiento eléctrico a base de diglicidil éter de isohexidadióles**

30 Prioridad:

14.02.2012 DE 102012202161

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

28.07.2016

73 Titular/es:

ELANTAS GMBH (100.0%)

Abelstr. 43

46483 Wesel, DE

72 Inventor/es:

SONCINI, GIANCARLO;

BAUMGARTEN, GUNTHER y

LIENERT, KLAUS-WILHELM

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 578 613 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

Resina de aislamiento eléctrico a base de diglicidil éter de isohexidadioles

- 5 La invención se refiere a una resina de aislamiento eléctrico a base de diglicidil éter de isohexidadioles así como a su uso.
- Las resinas de aislamiento eléctrico a base de resinas epoxídicas son conocidas y se han descrito repetidas veces.
- 10 En el documento DE 4 206 733 se describen masas de encapsulamiento eléctrico a base de diglicidil éteres de bisfenol A y bisfenol F-diglicidil éteres. Estas masas de encapsulamiento contienen dolomita como carga y anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico como endurecedor. El endurecimiento tiene lugar a de 80 °C a 100 °C y un endurecimiento posterior a de 130 °C a 140 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 4 horas.
- 15 En el documento DE 4 139 877 y el documento EP 545 506 se describen resinas epoxídicas cicloalifáticas. Son carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilo y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo). Como carga se usa dolomita y como endurecedor se usa anhídrido de ácido tetrahidroftálico.
- 20 En el documento CH 424 256 se describe una mezcla de resina colada endurecible a base de triepóxido de ciclododecano con anhídrido de ácido ftálico o 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano como endurecedores.
- Las resinas epoxídicas de base pueden también estar modificadas. En el documento WO 98/04609 se describen por ejemplo resinas epoxídicas modificadas con silicona.
- 25 Las resinas epoxídicas se emplean sin cargas como agente de impregnación y con cargas como resinas coladas. Como cargas para resinas epoxídicas se usan, además de dolomita también otros materiales inorgánicos tales como creta y óxido de aluminio, también en combinación con fibras de vidrio sintéticas, tal como se describe en el documento DE 1 570 211. Como carga orgánica se usa también polvo de caucho, tal como se describe en el documento DE 1 495 072.
- 30 Las resinas epoxídicas se endurecen con el uso con anhídridos de ácidos dicarboxílicos, diaminas y sus derivados, así como con ácidos de Lewis, tales como por ejemplo complejos de tricloruro de boro y trifluoruro de boro. Se describe en endurecimiento de resinas epoxídicas, entre otros, en libros tales como "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" de A.M. Paquin, Springer-Verlag, 1958 o "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" de H. Domininghaus, VDI Verlag, 1988.
- 35 En la electrotecnia han dado buen resultado resinas epoxídicas en las más diversas aplicaciones. En el documento DE 19 809 572 se describe un transformador de resina colada. En el documento DE 4 132 982 se describe el uso de resinas epoxídicas para la encapsulación estátor. El documento DE 1 220 500 describe el uso de resinas coladas para la producción de aisladores de alta tensión. El documento DE 1 209 650 describe fundir con una resina colada las conexiones frontales. El encapsulamiento de una bobina de alta tensión se describe en el documento DE 1 207 605. Además, han dado buen resultado para la impregnación de motores de tracción ("Isolationssysteme für Traktionsmotoren" VonRoll, CH-4426 Breitenbach).
- 45 Las resinas epoxídicas a base de diglicidil éteres de bisfenol A no son toxicológicamente inocuas debido al contenido en bisfenol A libre. Además, estas resinas presentan una viscosidad en el intervalo de 9000 a 13000 mPas a 25 °C y, por lo tanto, una viscosidad demasiado alta para muchas aplicaciones.
- 50 Si bien las resinas epoxídicas cicloalifáticas son poco viscosas, en cambio tienen un efecto muy alergénico.
- En el documento US2008/0009599 A1 se describen glicidil éteres de azúcares anhidro tales como isosorbida, isomanida e isoidida así como resinas obtenidas a partir de los mismos mediante endurecimiento con poliaminas alifáticas y aromáticas.
- 55 Es objetivo de la invención proporcionar formulaciones de resina de aislamiento eléctrico, que no presenten las desventajas descritas anteriormente. En particular, serán toxicológicamente inocuas, una baja viscosidad, cortos tiempos de tiempos de gelificación así como propiedades de endurecimiento adecuadas y resistencias de apelmazamiento adecuadas.
- 60 El objetivo se consigue mediante una resina de aislamiento eléctrico que contiene
- A) diglicidil éteres de un isohexidadiol,
B) un endurecedor,
C) dado el caso una carga,
65 D) dado el caso aditivos adicionales.

Se descubrió de manera sorprendente que el diglicidil éter de un isohexidadiol puede usarse de manera muy adecuada como resina epoxídica para aplicaciones de aislamiento eléctrico.

5 Los isohexidadiolos se obtienen mediante formación de anhídrido con escisión de 2 moléculas de agua de los hexitoles correspondientes. Se prefieren los diglicidil éteres de isosorbida, isomanida e isoidida. Estos se describen por ejemplo en el documento US 3.272.845.

Se prefiere el diclicidil éter de isosorbida.

10 La isosorbida (1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol) se prepara a partir de glucosa. A partir de ella puede prepararse a continuación el diclicidil éter de isosorbida de acuerdo con distintos procedimientos, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2008/147473. La diclicidil éter de isosorbida técnicamente disponible tiene una viscosidad de aproximadamente 870 mPas a 25 °C y un equivalente de epoxi de 166 EEW/g.

15 Propiedades similares a las del diclicidil éter de isosorbida presentan el diglicidil éter de isomanida y el diglicidil éter de isoidida.

20 La resina de aislamiento eléctrico de acuerdo con la invención presenta una adherencia excelente y unas propiedades de aislamiento eléctrico excelentes en el estado endurecido. La resina puede usarse para ello sola o en combinación con materiales aislantes sólidos (bandas, etc.), para aislar aparatos eléctricos tales como por ejemplo motores, transformadores y generadores.

25 Los diclicidil éteres de isosorbida así como los otros diglicidil éteres de isohexidadiol pueden emplearse en distintas formulaciones de resina de aislamiento eléctrico y usarse en ellas por ejemplo en lugar de diglicidil éteres de bisfenol A. La elección de la cantidad de diglicidil éter de isohexidadiol tiene lugar de manera correspondiente a los diferentes equivalentes de epoxi de los diglicidil éteres de isohexidadiol y de los compuestos epoxídicos, que se sustituyen por los diglicidil éteres de isohexidadiol.

30 La resina de aislamiento eléctrico de acuerdo con la invención contiene al menos un endurecedor B). Endurecedor adecuados para resinas epoxídicas son ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico, di- o poliaminas diprimarias o ácidos de Lewis.

35 En una forma de realización de la invención el endurecedor B) contiene uno o varios anhídridos de ácido dicarboxílico o ácido dicarboxílico. Anhídridos de ácido dicarboxílico o ácido dicarboxílico adecuados como endurecedor son por ejemplo anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y anhídrido de ácido dodecilsuccínico. Se prefieren anhídrido de ácido tetrahidroftálico y anhídrido de ácido hexahidroftálico.

40 En general, por equivalente de epoxi del diglicidil éter de isohexidadiol se emplea del 75 % al 100%, preferentemente del 85 % al 100% del equivalente de anhídrido del endurecedor de anhídrido.

45 Además del endurecedor B), puede estar contenido un acelerador de la reacción en las resinas. Si como endurecedor B) se usa un anhídrido de ácido dicarboxílico, entonces se usa de forma conjunta preferentemente un acelerador de la reacción. Aceleradores de la reacción adecuados son aminas terciarias, por ejemplo bencildimetilamina, trietilamina, trietanolamina y N-metilmorfolina.

50 En una forma de realización adicional, el endurecedor B) contiene di- o poliaminas diprimarias. Como endurecedor son adecuadas por ejemplo 1,6-hexilendiamina, isoforondiamina, xililendiaminas, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentametilenhexamina y polieterpoliaminas, tales como por ejemplo Jeffamin D 400.

En general se emplean por equivalente de epoxi del diglicidil éter de isohexidadiol del 75 % al 100% de la cantidad de amina equivalente, preferentemente del 85 % al 100% de la cantidad de amina equivalente como di- o poliamina diprimaria.

55 En una forma de realización adicional, el endurecedor B) contiene un ácido de Lewis. Ácidos de Lewis adecuados como endurecedor son por ejemplo complejos de trifluoruro de boro o tricloruro de boro, en particular los complejos de amina. Ejemplos son el complejo de monetanolamina, amoniaco así como de piperidina, de trimetilamina, de hexametilentetramina o de piridina del trifluoruro de boro así como el complejo de dimetiloctilamina o de piridina del tricloruro de boro.

60 En general se emplea del 1 al 6 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso, con respecto a la masa total de la resinas de aislamiento eléctrico, del ácido de Lewis.

65 En una forma de realización especial de la invención el endurecedor B) contiene un complejo de tricloruro de boro-amina.

La resina de aislamiento eléctrico puede contener una o varias cargas. Cargas adecuadas se seleccionan por ejemplo del grupo que consiste en dolomita, creta, sílice fundida, harina de cuarzo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y mezclas de los mismos.

5 La o las cargas pueden estar contenidas en cantidades del 20 al 70 % en peso, con respecto a la cantidad total de la resinas de aislamiento eléctrico.

Si la resina de aislamiento eléctrico es una resina colada, entonces contiene preferentemente una carga. Si la resina de aislamiento eléctrico es un agente de impregnación, entonces no contiene preferentemente ninguna carga.

10 La resina de aislamiento eléctrico puede contener aditivos adicionales D). Los aditivos son los aceleradores de la reacción ya mencionados, además de aditivos de humectación, adyuvantes de nivelación y pigmentos.

15 Los aditivos pueden estar contenidos en general en cantidades del 0 al 6 % en peso, con respecto a la masa total de la resinas de aislamiento eléctrico.

20 Además, la resina de aislamiento eléctrico puede contener un diluyente reactivo. Diluyentes reactivos adecuados son diglicidil éteres de dioles o monoalcoholes de cadena larga, por ejemplo diglicidil éter de butanodiol, diglicidil éter de hexanodiol, fenilglicidil éter, cresilglicidil éter, decilglicidil éter, dodecilglicidil éter, monoglicidil éter de polietilenglicol y monoglicidil éter de poli-THF. Si estos están contenidos, entonces pueden estar contenidos en cantidades hasta el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de la resinas de aislamiento eléctrico, pero llevan a materiales de moldeo demasiado blandos. Preferentemente, las resinas de aislamiento eléctrico no contienen ningún diluyente reactivo.

25 La formulación de acuerdo con la invención se introduce en el bobinado de una máquina eléctrica mediante el modo de proceder habitual en la práctica, tal como por ejemplo inmersión, laminación con inmersión, colada, vacío o impregnación a presión de vacío. Después sigue un endurecimiento térmico, que se endurece o bien en un horno o bien mediante el efecto Joule del bobinado o mediante la combinación de estas posibilidades.

30 Es objetivo de la invención también el uso de los diglicidil éteres de isohexidadiol, en particular de diclicidil éter de isosorbida, diglicidil éter de isomanida y diglicidil éter de isoidida, en resinas de aislamiento eléctrico para la impregnación de máquinas eléctricas, para el encapsulamiento de transformadores, bobinas y motores eléctricos y para la producción de aisladores de alta tensión.

35 Es también objetivo de la invención el uso de las resinas de aislamiento eléctrico descritas anteriormente para la impregnación de máquinas eléctricas, en particular para la impregnación de máquinas eléctricas de alta tensión. Es además objetivo de la invención el uso de las resinas de aislamiento eléctrico para el encapsulamiento de transformadores, de bobinas, para el encapsulamiento completo de motores eléctricos y para la producción de aisladores de alta tensión.

40 A continuación se describe con mayor detalle la invención con referencia a Ejemplos. Los ensayos se realizan según las normas DIN y IEC.

Ejemplos

45 Los Ejemplos explicarán la presente invención, pero sin limitarla en ningún caso.

Ejemplo comparativo 1

50 Se mezclan 53,33 g de diglicidil éter de bisfenol A (EEW = 190), 46,53 g de anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico y 0,14 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 100 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 20'20" a 120 °C y 11'19" a 130 °C. La viscosidad asciende a 656 mPa.s a 25 °C.

55 Ejemplo 2

60 Se mezclan 49,88 diclicidil éter de isosorbida (EEW=166), 49,97 anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico y 0,15 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 100 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 11'01" a 120 °C y 5'12" a 130 °C. La viscosidad asciende a 421 mPa.s a 25 °C.

Ensayos de endurecimiento

65 Se impregnan barras de taladro según la norma IEC 61033 con las resinas. Se endurecen durante 3 horas a 130 °C y se determinan las resistencias de apelmazamiento en función de la temperatura. Estas ascienden, para el Ejemplo comparativo 1, a 589 N (23 °C), 69 N (155 °C), 42 N (180 °C);

Para el Ejemplo 2, las resistencias de apelmazamiento ascienden a 632 N (23 °C), 57 N (155 °C), 45 N (180 °C).

Ejemplo comparativo 3

5 Se mezclan 57,14 g de diglicidil éter de bisfenol A, 42,73 g de anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico y 0,13 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 85 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 22'21" a 120 °C y 12'32" a 130 °C. La viscosidad asciende a 805 mPa.s a 25 °C.

Ejemplo 4

15 Se mezclan 53,91 de diclicidil éter de isosorbida, 45,95 de anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico y 0,14 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 85 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 9'28" a 120 °C y 5'00" a 130 °C. La viscosidad asciende a 523 mPa.s a 25 °C.

Ensayos de endurecimiento

20 Se endurece el Ejemplo comparativo durante 3 horas a 120 °C, el material de moldeo tiene una dureza Shore D de 76. El endurecimiento tiene lugar a 130 °C, asciende a 78, es decir, no varía.

Para la mezcla del Ejemplo 4, las durezas Shore D correspondientes son 77 para ambos endurecimientos.

Ejemplo comparativo 5

30 Se mezclan 52,91 de diglicidil éter de bisfenol A, 46,95 de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico y 0,14 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 85 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 19' 11" a 120 °C y 11" a 130 °C. La viscosidad asciende a 643 mPa.s a 25 °C.

Ejemplo 6

35 Se mezclan 49,38 de diclicidil éter de isosorbida, 50,47 de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico y 0,15 g de bencildimetilamina y se usan para ensayos adicionales. La formulación contiene el 85 % de la cantidad de endurecedor teórica. El tiempo de gelificación asciende a 9'22" a 120 °C y 4'39" a 130 °C. La viscosidad asciende a 408 mPa.s a 25 °C.

40 Con las resinas de los Ejemplos 2, 4 y 6 se impregnan estatores del tamaño constructivo 90. Después de una fase de escurrido se endurecen los estatores durante dos horas a 160 °C. Después se sierra. Todos muestran una impregnación intensa, sin huecos, de los bobinados de cobre.

Ejemplo 7

45 En un disolventador se prepara una mezcla homogénea de 108,6 g de un plastificante libre de ftalato, 526,9 g de diclicidil éter de isosorbida, 1,0 g de ácido silícico pirógeno, 0,1 g de un antiespumante que contiene silicona comercialmente disponible, 342,9 g de creta, 20 g de una pasta de pigmento negro y 1,4 g de bencildimetilamina. El material tiene una viscosidad de 4800 mPa.s a 23 °C. Después de la adición de 449,2 g de anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico se homogeneiza y se producen distintas probetas. La tensión disruptiva asciende a 32 kV/mm (según la norma IEC 60 243-1 en relación con la norma IEC 60 455-2). La aparición de corriente de fuga es 600 (según la norma IEC 60 112 en relación con 60 455-2). La resistencia al choque asciende a 12 kJ/m² (según la norma (ISO 179).

Ejemplo 8

55 Se mezclan 916 g de diclicidil éter de isosorbida con 1 g de un aditivo de humectación, 1 g de un adyuvante de nivelación y 37 g de un complejo tricloruro de boro-amina comercialmente disponible. Una barra Roebel de 70 x 2 x 1 cm que está rebobinada con siete bandas de mica/vidrio que se solapan a medias (14 capas) comercialmente disponibles, se impregna por lo tanto en el procedimiento de presión de vacío (0,1 bar de vacío / 1 hora seguido de 6 bar de presión / 5 horas). La barra se endurece durante 6 horas a 160 °C. Una barra se corta. La impregnación es homogénea y completa hasta el cobre.

65 A 6 kV, el factor de pérdida de permitividad dieléctrica asciende a 0,0031, a 10 kV asciende a 0,0036. El factor de pérdida de permitividad depende de la temperatura y a 21 °C asciende a 0,0031, a 90 °C asciende a 0,0096, a 130 °C asciende a 0,0326 y a 155 °C asciende a 0,1498.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina de aislamiento eléctrico que contiene
- 5 A) diglicidil éter de isohexidadiol,
 B) un endurecedor,
 C) dado el caso una carga,
 D) dado el caso aditivos adicionales,
- 10 para la impregnación de máquinas eléctricas, para el encapsulamiento de transformadores, de bobinas, para el encapsulamiento completo de motores eléctricos y para la producción de máquinas eléctricas de alta tensión.
- 15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el diglicidil éter de isohexidadiol es un diglicidil éter de isosorbida, diglicidil éter de isomanida o diglicidil éter de isoidida.
- 20 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el endurecedor B) contiene uno o varios anhídridos de ácido dicarboxílico o ácido dicarboxílico.
- 25 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el endurecedor B) contiene anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico o anhídrido de ácido metilhexahidroftálico.
- 30 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** contiene un acelerador de la reacción.
- 35 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** contiene una carga.
- 40 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la carga se selecciona del grupo que consiste en dolomita, creta, sílice fundida, harina de cuarzo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y mezclas de los mismos.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el endurecedor B) contiene un ácido de Lewis.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el endurecedor B) contiene un complejo de tricloruro de boro-amina.
10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la impregnación de máquinas eléctricas de alta tensión.
11. Uso de diglicidil éter de isohexidadiol en resinas de aislamiento eléctrico para la impregnación de máquinas eléctricas, para el encapsulamiento de transformadores, bobinas y motores eléctricos y para la producción de aisladores de alta tensión.