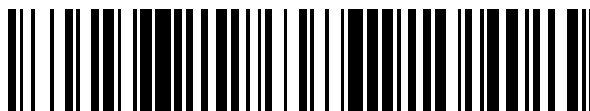


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 398**

51 Int. Cl.:

C08G 59/22 (2006.01)

C08G 59/24 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

H01B 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2016 PCT/EP2016/063556**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17001182**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2016 E 16728949 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3317318**

54 Título: **Una composición de resina epoxi termoendurecible para la preparación de artículos de exterior y artículos obtenidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

02.07.2015 WO PCT/CN2015/083143

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

30.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEISELE, CHRISTIAN;
LIU, ZHIJIAN y
HISHIKAWA, SATORU**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 736 398 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

Una composición de resina epoxi termoendurecible para la preparación de artículos de exterior y artículos obtenidos a partir de los mismos

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de artículos al aire libre como se describe en las presentes reivindicaciones, en donde los artículos exteriores son sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica, en donde la composición de resina epoxi y los artículos obtenidos por dicho procedimiento también se describen en las presentes reivindicaciones. Los artículos recubiertos con aislamiento obtenidos son adecuados para aplicaciones en el exterior, exhiben buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas y se pueden usar como, por ejemplo, aisladores, casquillos, dispositivos de conmutación y transformadores de instrumentos.

15 [0002] Las composiciones de resina epoxi se usan comúnmente para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica. Sin embargo, la mayoría de estas composiciones de resina epoxi utilizan anhídridos como agentes de curado. Debido al desarrollo del marco regulatorio para los productos químicos, se espera que el uso de anhídridos en las resinas epoxi se restrinja en un futuro próximo, debido a su etiqueta R42 (sensibilizador respiratorio). Por lo tanto, algunos anhídridos ya están en la lista de candidatos SVHC (sustancias de gran preocupación) del reglamento REACH. Es probable que dentro de unos años estas sustancias no se puedan usar sin una autorización especial. Como el anhídrido hexahidroftálico metílico (MHHPA) y el anhídrido hexahidroftálico (HHPA) se utilizan ampliamente como los principales agentes de curado para las resinas epoxídicas de cicloalifático de exteriores para aplicaciones de aislamiento eléctrico, existe una necesidad futura de soluciones alternativas que no se consideren como SVHC. Como todos los anhídridos conocidos están marcados con R42 y los toxicólogos esperarían que los anhídridos, aunque aún se desconocen, también estén marcados con R42, es deseable una solución libre de anhídridos.

25 [0003] En el documento EP-A-0813945 se sugiere una composición de resina epoxídica termoestable de un componente para la preparación de artículos eléctricos recubiertos mediante gelificación automática a presión (APG). En este caso, se usa un sistema iniciador catiónico, porque el curado con anhídrido solo es práctico en sistemas de múltiples componentes, donde la resina y el agente de curado se almacenan en compartimentos separados y se mezclan poco antes de su uso. Sin embargo, las composiciones descritas son difícilmente adecuadas para aplicaciones en exteriores, especialmente sistemas de aislamiento en exteriores para ingeniería eléctrica. Las composiciones de epoxi para aislamientos para bobinas de alambre se describen en el documento US-B-6579566.

35 [0004] Por consiguiente, existe la necesidad de nuevas composiciones epoxídicas libres de anhídrido y termoestables que se puedan usar ventajosamente en aplicaciones de encapsulamiento o encapsulación para la fabricación de sistemas de aislamiento eléctrico, tales como aplicaciones de equipos de conmutación o transformadores, adecuados para uso en exteriores.

40 [0005] Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina termoendurecible epoxi libre de anhídrido, que es adecuada para la preparación de artículos expuestos a condiciones exteriores, tales como los sistemas de aislamiento al aire libre para la ingeniería eléctrica. La composición de resina epóxica debe ser libre de R42 y libre de SVHC, y se distingue por una baja captación de agua, una muy buena resistencia a la descomposición de la difusión de agua, buen seguimiento y resistencia a la erosión y una larga vida útil (buena latencia). La composición de resina epoxi debe ser adecuada para el procesamiento por gelificación automática de presión (APG). Otro objeto más de la presente invención es proporcionar los artículos recubiertos obtenidos del proceso de encapsulación o encapsulación que exhiben buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas, y se pueden usar en aplicaciones al aire libre, por ejemplo, como aislantes, casquillos, dispositivos de conmutación y transformadores de instrumentos en ingeniería eléctrica.

50 [0006] Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de una mezcla de una resina epoxi de tipo glicidilo cicloalifático sin un grupo éster, y una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo que contiene un grupo éster proporciona sistemas de resina epoxi que cumplan los objetivos anteriores.

[0007] Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de artículos al aire libre y a los artículos producidos por dicho proceso como se describe en las presentes reivindicaciones.

55 [0008] El término "resina epoxi cicloalifática de tipo glicidil" en el contexto de esta invención denota cualquier resina epoxi que tiene unidades estructurales cicloalifáticas, es decir que incluye compuestos de glicidilo cicloalifáticos y compuestos β -metilglicidilo, así como resinas epoxi basadas en óxidos de cicloalquileno.

60 [0009] Al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a1), que es una resina epoxi que no contiene un grupo éster, es un compuesto que contiene al menos un grupo epoxi vecinal, preferiblemente más de un grupo epoxi vecinal, por ejemplo, dos o tres grupos epóxicos vecinos. La resina epoxi puede ser un compuesto monomérico o polimérico. Las resinas epoxi útiles como el componente (a1) se describen, por ejemplo, en GB-A-1144638, US-A-3425961, y Lee, H. and Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, Nueva York (mil novecientos ochenta y dos).

65

[0010] Resinas cicloalifáticas particularmente adecuadas de tipo glicidil epoxi (A1) sin un grupo éster son conocidas por el experto en la materia y se basan en, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes cicloalifáticos polifuncionales, o alcoholes alifáticos polifuncionales que contienen grupos cicloalifáticos con epiclorhidrina.

5 **[0011]** Los alcoholes cicloalifáticos polifuncionales o alcoholes alifáticos polifuncionales que contienen grupos cicloalifáticos que entran en consideración para la reacción con epiclorhidrina para formar poliglicidiléteres adecuados son, por ejemplo, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol (quinitol), 1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano, 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno, bis(4-hidroxiciclohexil)metano (bisfenol F hidrogenado), 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil)propano (bisfenol A hidrogenado), 2,2-bis (3-metil-4-hidroxiciclohexil)propano (bisfenol C hidrogenado), 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano (bisfenol E hidrogenado), 1,3-ciclopentanodiol, 4,4'-dihidroxidiciclohexano, 2,6-bis(4'-hidroxiciclohexilmetil)-1-hidroxiciclohexano, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, 1,2,2-tris(4-hidroxiciclohexil)etano, o productos de condensación de fenolformaldehído hidrogenados que tienen de 3 a 10 anillos de ciclohexano.

15 **[0012]** Al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a1) sin un grupo éster es bien disponible comercialmente o puede prepararse según procedimientos conocidos per se. Dichos procesos se describen, por ejemplo, en GB-A-1144638 (resinas de epóxido A, BC, D y F) y US-A-3425961 (Ejemplos 1, 2 y 6). Los productos disponibles comercialmente son, por ejemplo, DY-C, una resina epoxi de tipo glicidilo cicloalifático de baja viscosidad disponible de Huntsman Corporation; EP4080E, una resina epoxi de bisfenol A hidrogenada de baja viscosidad disponible en Adeka, Japón; o YX8000, una resina epoxi de bisfenol A hidrogenada de baja viscosidad disponible en Mitsubishi Chemical, Japón.

25 **[0013]** En una realización preferida de la presente invención, al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a1) sin un grupo éster es un éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado F o un éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado A. Especialmente, al menos una epoxi La resina (A1) es un diglicidiléter de bisfenol A hidrogenado.

30 **[0014]** Al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a2) es un compuesto que contiene al menos un grupo éster, y al menos un grupo epoxi vecinal, preferiblemente más de un grupo epoxi vecinal, por ejemplo, dos o tres grupos vecinales epoxi. La resina epoxi puede ser un compuesto monomérico o polimérico. Las resinas epoxi útiles como componente (a2) se describen, por ejemplo, en GB-A-1144638, y Lee, H. and Neville, Manual de Resinas Epoxi, McGraw-Hill Book Company, Nueva York (1982).

35 **[0015]** Las resinas epoxi de tipo glicidil cicloalifáticas particularmente adecuadas (a2) son conocidas por el experto en la materia y se basan en, por ejemplo, ésteres de glicidilo de ácidos mono o carboxílicos cicloalifáticos mono o polifuncionales, o ácidos carboxílicos polifuncionales que contienen uno o más grupos epoxidados de cicloalqueno o ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos que contienen un grupo cicloalqueno epoxidizado. Las resinas epoxi (a2) particularmente adecuadas incluyen diglicidil-4,5-epoxiciclohexano-3-metil-1,2-dicarboxilato; diglicidil-4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilato; ácido hexahidroftálico-bis-glicidil-éster, tal como ácido hexahidro-o-ftálico-bis-glicidil-éster, ácido hexahidro-m-ftálico-bis-glicidil éster y ácido hexahidro-p-ácido ftálico-bis-glicidilo ester; diglicidil-3,4-epoxiciclohexano-1,1-dicarboxilato; carboxilato de glicidil-3,4-epoxiciclohexano; o 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato.

45 **[0016]** Al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a2) que contiene un grupo éster es bien disponible comercialmente o puede prepararse según procedimientos conocidos per se. Los productos disponibles comercialmente son, por ejemplo, CY184 o CY179 que son resinas epoxídicas cicloalifáticas de baja viscosidad disponibles en Huntsman Corporation.

50 **[0017]** En una realización preferida de la presente invención, al menos una resina epoxi cicloalifática de tipo glicidilo (a2), que contiene un grupo éster es hexahidroftálico ácido-bis-glicidil-éster, o 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato.

55 **[0018]** La cantidad total de resina epoxi (A) en la composición de resina epoxi puede variar en amplios intervalos y depende de la utilización de la composición. En caso de que la composición se use para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, la cantidad de resina epoxi (A) es, por ejemplo, de 85 por ciento en peso (%) en peso) a 99,95% en peso, preferiblemente de 95% en peso a 99,95% en peso, y especialmente de 97% en peso a 99,95% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B) en la composición.

[0019] Al menos un agente de curado catiónico (B) es como se define en las presentes reivindicaciones.

60 **[0020]** Preferiblemente, se usa hexafluoroantimonato de N-bencilquinolinio junto con 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol, por ejemplo, en una relación molar de aproximadamente 1:1.

65 **[0021]** En la presente invención al menos un agente de curado catiónico (B) es hexafluoroantimoniato dibencilfenilsulfonio, o hexafluoroantimoniato de N-bencilquinolinio junto con 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol (benzopinacol).

[0022] La temperatura de activación de los iniciadores catiónicos es generalmente superior a la temperatura ambiente, preferiblemente en el intervalo de 60 a 180°C, especialmente desde 90 hasta 150°C.

5 **[0023]** La cantidad de al menos un sistema de agente de curado catiónico (B) en la composición de resina epoxi es generalmente de 0,05 por ciento en peso (% en peso) a 15% en peso, preferiblemente de 0,05% en peso a 5% en peso, y especialmente del 0,05% en peso al 3% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B) en la composición.

10 **[0024]** Al menos un relleno silanizado (C), como un componente opcional de la composición de resina epoxi de la invención, es o bien comercialmente disponible o puede prepararse según procedimientos conocidos per se, por ejemplo, mediante silanización de cargas adecuadas con silano epoxi o amino silano. Las cargas adecuadas son, por ejemplo, polvo metálico, harina de madera, polvo de vidrio, perlas de vidrio, óxidos semimetálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nitruros metálicos y semi-metálicos, carburos metálicos y semi-metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, y minerales naturales o sintéticos. El material de relleno está recubierto apropiadamente con un silano conocido en la técnica para el revestimiento de materiales de relleno, ya sea antes de que se agregue el relleno a la composición de resina epoxi, o alternativamente, agregando el relleno y el silano a la composición de resina epoxi, después de lo cual la carga se forma en la composición.

20 **[0025]** Se selecciona un relleno adecuado, por ejemplo, del grupo de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomita, tiza, carbonato de calcio, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita. Se prefiere cuarzo, sílice, wollastonita o carbonato de calcio, especialmente cuarzo o sílice. La sílice adecuada es, por ejemplo, sílice cristalina o amorfa, especialmente sílice fundida.

25 **[0026]** La cantidad de relleno silanizado (C) en la composición final puede variar en amplios intervalos y depende de la utilización de la composición. En caso de que la composición se utilice para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, la cantidad de relleno silanizado (C) es, por ejemplo, de 30 por ciento en peso (% en peso) a 75% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable. En una realización, la cantidad de relleno silanizado (C) es, por ejemplo, de 40% en peso a 75% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxídica termoestable. En otra realización, la cantidad de relleno silanizado (C) es, por ejemplo, de 50% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxídica termoestable. En otra realización más, la cantidad de relleno silanizado (C) es, por ejemplo, de 60% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable.

30 **[0027]** Otros aditivos pueden ser seleccionados de los coadyuvantes de elaboración para mejorar las propiedades reológicas de la composición de resina, compuestos hidrófobos, incluyendo siliconas, humectantes/agentes dispersantes, plastificantes, colorantes, pigmentos, diluyentes reactivos o no reactivos, flexibilizantes, aceleradores, antioxidantes, estabilizantes a la luz, pigmentos, retardantes de llama, fibras, fungicidas, agentes tixotrópicos, mejoradores de la tenacidad, antiespumantes, antiestáticos, lubricantes, agentes anti-sedimentación, agentes humectantes y agentes desmoldeantes y otros aditivos generalmente utilizados en aplicaciones eléctricas. Estos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica.

40 **[0028]** En una realización, la composición de resina epoxídica termoendurecible de la invención contiene al menos una carga silanizada (C), en particular, si la composición de resina epoxi se utiliza para la preparación de sistemas de aislamiento al aire libre para la ingeniería eléctrica.

45 **[0029]** La composición de resina epoxi termoestable comprende los componentes (A) (B) (C) como se define en las presentes reivindicaciones.

50 **[0030]** La composición de resina epoxi según la presente invención está libre de R42 y libre de SVHC, y se distingue por una baja captación de agua, una muy buena difusión rompe la fuerza, un buen seguimiento y la resistencia a la erosión y una larga vida útil (buena latencia).

55 **[0031]** La composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención se puede usar ventajosamente para la fabricación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica, en particular, sistemas de aislamiento expuestos al ambiente exterior, por ejemplo, aisladores y casquillos para exteriores, transformadores de instrumentos para exteriores y transformadores de distribución, interruptores de exterior, reconectores, interruptores de carga y aisladores locomotores.

60 **[0032]** Las composiciones de la invención también se pueden utilizar para la fabricación de otros artículos expuestos a ambientes al aire libre, por ejemplo, artículos de material compuesto, tales como tuberías de agua y contenedores de agua, o revestimientos para los reactores de núcleo de aire.

65 **[0033]** En caso de que la composición se usa para la preparación de artículos del exterior distintos de los sistemas de

aislamiento para la ingeniería eléctrica, por ejemplo, la preparación de artículos compuestos o revestimientos para los reactores de núcleo de aire, relleno silanizado (C) puede ser omitida.

5 **[0034]** La temperatura de transición vítrea de los artículos preparados a partir de la composición de resina epoxi de acuerdo con la presente invención se puede ajustar como se desee, por ejemplo, en el intervalo de 50°C a 190°C.

10 **[0035]** En general, los sistemas de aislamiento se preparan por fundición, encapsulación, y procedimientos de impregnación tales como colada por gravedad, colada al vacío, la gelificación de presión automática (APG), la gelificación de presión de vacío (VPG), infusión, y similares.

15 **[0036]** Un proceso típico para la fabricación de sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica, tal como aislantes epoxi de resina colada, es gelificación de presión automática (APG). APG permite la preparación de un producto de fundición hecho de una resina epoxi en un corto período de tiempo endureciendo y formando la resina epoxi. En general, un aparato APG para llevar a cabo el proceso APG incluye un par de moldes (posteriormente llamado molde), un tanque de mezcla y desgasificación de resina conectada al molde a través de una tubería, y un sistema de apertura y cierre para abrir y cerrar el molde.

20 **[0037]** En un proceso típico APG, un conductor metálico o un inserto, que es pre-calentado y secado, se coloca en el molde situado en una cámara de vacío. Después del cierre del molde por un sistema de apertura y cierre, la composición de resina epoxi se inyecta en el molde desde una entrada ubicada en la parte inferior del molde aplicando presión al tanque de mezcla de resina. Antes de la inyección, la composición de resina se mantiene normalmente a una temperatura moderada de 40 a 60°C para garantizar una vida útil adecuada (tiempo de uso de la resina epoxi), mientras que la temperatura del molde se mantiene a alrededor de 120°C o más para obtener los productos de fundición dentro de un tiempo razonablemente corto. Después de la inyección de la composición de resina epoxi en el molde caliente, la composición de la resina se cura mientras la presión aplicada a la resina epoxi en el tanque de mezcla de resina se mantiene a aproximadamente 0,1 a 0,5 MPa.

25 **[0038]** Los productos de fundición grandes hechos de más de 10 kg de resina pueden ser producidos convenientemente por el procedimiento APG dentro de un corto período de tiempo, por ejemplo, de 20 a 60 minutos. Normalmente, el producto de fundición liberado del molde se cura posteriormente en un horno de curado separado para completar la reacción de la resina epoxi.

30 **[0039]** La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de artículos al aire libre, como se describe en las presentes reivindicaciones dichos artículos al aire libre son los sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica, en particular los sistemas de aislamiento preparados por procesos de fundición, encapsulación, y impregnación como la fundición por gravedad, la fundición al vacío, la gelificación automática a presión (APG), la gelificación a presión al vacío (VPG), el devanado de filamentos, la pultrusión y la infusión. Se prefieren la gelificación automática a presión (APG) y la fundición al vacío, especialmente la gelificación automática a presión (APG).

35 **[0040]** La preparación de los sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica a menudo se lleva a cabo mediante la gelificación automática de la presión (APG) o la fundición al vacío. Cuando se usan composiciones de resina epoxi conocidas basadas en el curado con anhídrido, tales procesos incluyen típicamente una etapa de curado en el molde durante un tiempo suficiente para dar forma a la composición de resina epoxi en sus estructuras tridimensionales infusibles finales, típicamente hasta diez horas, y un paso de post-curado del artículo desmoldado a temperatura elevada para desarrollar las propiedades físicas y mecánicas definitivas de la composición de resina epoxi curada. Tal paso de post-curado puede tardar, según la forma y el tamaño del artículo, hasta treinta horas.

40 **[0041]** En comparación con las composiciones de resina epoxi conocidas a base de curación anhídrido, más cortos tiempos de curado se pueden aplicar. Además, el tiempo de post-curado se puede acortar y la temperatura de post-curado puede reducirse, todo lo cual ahorra tiempo de procesamiento y energía. Incluso se puede omitir un tratamiento posterior a la curación. La vida útil de la presente composición de resina epoxi termoestable es suficiente para usar técnicas de aplicación comunes conocidas en la técnica. En comparación con las composiciones de resina epoxi de la técnica anterior, la presente composición de resina epoxi se distingue por una baja emisión de olor, debido a que se omite el uso de anhídridos sensibilizantes respiratorios. Además, no se requieren aceleradores de curado de tipo amina peligrados.

45 **[0042]** El procedimiento de acuerdo con la presente invención es, en particular, útil para la preparación de artículos encapsulados para uso en el exterior, exhibiendo buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas.

50 **[0043]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a un artículo de sistema de aislamiento obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención. La temperatura de transición vítrea del artículo está en el mismo intervalo que para las composiciones de resina epoxi termoendurecibles basadas en anhídrido conocidas. La resistencia a la flexión del artículo es de 110 MPa o superior.

55 **[0044]** Los posibles usos de los artículos del sistema de aislamiento eléctrico preparados de acuerdo con la presente

5 invención son, por ejemplo, reenganchadores para el exteriores, interruptores de carga para el exterior, transformadores de instrumentos para el exterior, transformadores de distribución para el exterior, aislantes para el exterior, bujes para el exterior, aisladores para ferrocarriles, y artículos eléctricos para aplicaciones en interiores que requieren una alta resistencia de seguimiento y erosión y/o resistencia a la difusión del agua, por ejemplo, DDT para generadores eólicos marinos.

[0045] En particular, los artículos preparados de acuerdo con el procedimiento según la invención se utilizan para artículos del sistema de aislamiento eléctrico de alta y media tensión (1 kV a 145 kV).

10 **[0046]** Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. A menos que se indique lo contrario, las temperaturas se dan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren al % en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una proporción de kilogramos a litros.

15 Descripción de los ingredientes:

[0047]

20 CY184: resina epoxi cicloalifática de baja viscosidad con un equivalente epoxi de 5,8 a 6,1 Eq/kg. Proveedor: Huntsman, Suiza.

CY179: 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato. Proveedor: Huntsman, Suiza.

25 EP4080E: resina epoxi de bisfenol A hidrogenada de baja viscosidad con un equivalente epoxi de 4,3 a 5 Eq/kg. Proveedor: ADEKA, Japón.

YX8000: resina epoxi de bisfenol A hidrogenada de baja viscosidad con un equivalente epoxi de 4,5 a 5,2 Eq/kg. Proveedor: Mitsubishi Chemical, Japón.

30 HY1235BD: líquido, endurecedor de anhídrido cicloalifático modificado. Proveedor: Huntsman, Alemania.

DY062: líquido, amina terciaria, catalizador. Proveedor: Huntsman, China.

W12EST: sílice tratada con epoxisilano. Proveedor: Quarzwerke, Alemania.

35 Benzopinacol: Proveedor: Aldrich, Alemania.

FB XB6079A: hexafluoroantimonato de N-bencilquinolinio. Proveedor: Huntsman, Alemania

40 RT1507: hexafluoroantimonato de dibencilfenilsulfonio. Proveedor: Huntsman, Suiza

Apyral 60D: Al(OH)₃. Proveedor: Nabaltek, Alemania

PC: carbonato de propileno. Proveedor: TaiZhou TaiDa, China

45 CY5622: resina epoxi hidrofóbica basada en CY184 que comprende un paquete hidrofóbico. Proveedor: Huntsman, Suiza

Ejemplo comparativo 1:

50 **[0048]**

(a) El CY184 se precalienta a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 90 g de HY1235BD a 100 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 5 minutos. Se interrumpe la agitación, se añaden 0,6 g de DY062 a la mezcla y se continúa la agitación durante aproximadamente 2 minutos. La agitación se suspende nuevamente y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se usa para medir el tiempo de gel a 120°C y 140°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C y 80°C con un viscosímetro Brookfield.

60 (b) CY184 se precalienta a 80°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 180 g de HY1235 BD a 200 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 5 minutos. Luego, se agregan 740 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones en 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 80°C durante 0,5 h, el recipiente se retira del horno, se agregan 1,2 g de DY062 y la agitación se continúa durante 2 a 3 minutos. Se interrumpe la agitación y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 2 a 3 minutos.

65 La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y

precalentado a 80°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para el ensayo. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 80°C durante 6 h, y a 140°C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

5

Ejemplo comparativo 2:

[0049]

10 (a) El CY184 se precalienta a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se añaden 5,1 g de CY179 a 85,3 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 1 minuto. Se interrumpe la agitación y se agregan 5,5 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso) y 4,1 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso) y se continúa agitando durante 2 a 3 minutos. La agitación se suspende nuevamente y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se usa para medir el tiempo de gel a 120°C y 140°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C y 80°C con un viscosímetro Brookfield.

15

20 (b) CY184 se precalienta a 80°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 10,2 g de CY179 a 170,6 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se agregan 388,2 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones dentro de los 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 80°C durante 0,5 h, el recipiente se retira del horno y 11,0 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso de benzopinacol) y 8,2 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso de FB XB6079A) se agregan y se continúa la agitación durante aproximadamente 5 minutos. La agitación se interrumpe y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 2 a 5 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y precalentado a 100°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para el ensayo. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 100°C durante 6 h, y a 140°C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

30

Ejemplo comparativo 3:

35 **[0050]** El Ejemplo Comparativo 2 se repite, pero en (a) 85,3 g de CY184 se sustituyen por 93,7 g de CY5622; y en (b) 170,6 g de CY184 se reemplazan por 187,4 g de CY5622, y se usan 420,8 g de W12EST en lugar de 388,2 g de W12EST.

Ejemplo comparativo 4:

40 **[0051]**

45 (a) El CY184 se precalienta a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 15,0 g de CY179 a 84,0 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 a 3 minutos. Se interrumpe la agitación y se añaden 1,0 g de una solución de RT1507 en PC (50% en peso) y se continúa la agitación durante aproximadamente 1 minuto. La agitación se suspende nuevamente y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se usa para medir el tiempo de gel a 120°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C y 80°C con un viscosímetro Brookfield.

45

50 (b) CY184 se precalienta a 70°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 30,0 g de CY179 a 168,0 g de CY184 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se agregan 388,2 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones dentro de los 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 70°C durante 0,5 h, y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 5 a 10 minutos. Luego, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 70°C durante 10 minutos, el recipiente se retira del horno y se agregan 2,0 g de una solución de RT1507 en PC (50% en peso) y se continúa agitando alrededor de 1 a 2 minutos. Se interrumpe la agitación y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 3 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y precalentado a 80°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para la prueba. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 80°C durante 6 h, y a 140°C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

55

60

Ejemplo comparativo 5:

65 **[0052]** Ejemplo Comparativo 4 se repite, pero en (a) 84,0 g de CY184 se sustituyen por 84,0 g de CY5622; y en (b) 168,0 g de CY184 se reemplazan por 168,0 g de CY5622. El curado de acuerdo con (b) se realiza a 70°C durante 6

h, y a 140°C durante otras 10 h en un molde de aluminio precalentado a 70°C.

Ejemplo 1:

5 **[0053]**

10 (a) YX8000 se precalienta a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 5,0 g de CY179 a 85,4 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 1 minuto. Se interrumpe la agitación y se agregan 5,5 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso) y 4,1 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso) y se continúa agitando durante 2 a 3 minutos. La agitación se suspende nuevamente y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se usa para medir el tiempo de gel a 140°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C y 80°C con un viscosímetro Brookfield.

15 (b) YX8000 se precalienta a 80°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 10,0 g de CY179 a 170,8 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se agregan 388,2 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones dentro de los 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 80°C durante 0,5 h, el recipiente se retira del horno y 11,0 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso de benzopinacol) y 8,2 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso de FB XB6079A) se agregan y se continúa la agitación durante aproximadamente 5 minutos. La agitación se interrumpe y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 2 a 5 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y precalentado a 90°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para el ensayo. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 90°C durante 6 h, y a 160°C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

30 Ejemplo 2:

[0054]

35 (a) YX8000 y CY184 se precalientan a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 43,5 g de CY184 precalentado a 43,5 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Se interrumpe la agitación y se agregan 7,4 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso) y 5,6 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso) y se continúa agitando durante 2 a 3 minutos. La agitación se suspende nuevamente y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se usa para medir el tiempo de gel a 140°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C y 80°C con un viscosímetro Brookfield.

40 (b) YX8000 y CY184 se precalientan a 80°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 87,0 g de CY184 precalentado a 87,0 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se agregan 388,2 g de W12EST a la mezcla agitada en porciones dentro de los 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 80°C durante 0,5 h, el recipiente se retira del horno y 14,8 g de una solución de benzopinacol en CY179 (10% en peso de benzopinacol) y 11,2 g de una solución de FB XB6079A en CY179 (10% en peso de FB XB6079A) se agregan y se continúa la agitación durante aproximadamente 5 minutos. Se suspende la agitación y se desgasifica la composición en el recipiente con cuidado, aplicando una aspiradora durante aproximadamente 2 a 5 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y precalentado a 100°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para el ensayo. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 100°C durante 6 h, y a 160°C durante otras 10 h. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

55 Ejemplo 3:

[0055] Ejemplo 2 se repite, pero en (a) 43,5 g de YX8000 precalentado se sustituyen por 43,5 g de EP4080E precalentado; y en (b) 87,0 g de YX8000 precalentado se reemplazan por 87,0 g de EP4080E precalentado, y se usan 329,4 g de W12EST y 58,8 g de Apyral 60D en lugar de 388,2 g de W12EST.

60 Ejemplo 4:

65 **[0056]** Ejemplo 2 se repite, pero en (a) 43,5 g de YX8000 precalentado se sustituyen por 34,8 g de EP4080E precalentado, y 43,5 g de CY184 precalentado se sustituyen por 52,2 g de precalentado CY5622; y en (b) 87,0 g de YX8000 precalentado se reemplazan por 69,6 g de EP4080E precalentado, y 87,0 g de CY184 precalentado se reemplazan por 104,4 g de CY5622 precalentado.

Ejemplo 5:

[0057] Ejemplo 2 se repite, pero en (a) 43,5 g de YX8000 precalentado se sustituyen por 17,4 g de EP4080E precalentado, y 43,5 g de CY184 precalentado se sustituyen por 69,6 g de precalentado CY5622; y en (b) 87,0 g de YX8000 precalentado se reemplazan por 34,8 g de EP4080E precalentado, y 87,0 g de CY184 precalentado se reemplazan por 139,2 g de CY5622 precalentado.

Ejemplo 6:

[0058]

(a) YX8000 y CY184 se precalientan a 40°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 10,0 g de CY179 a 70,0 g de CY184 precalentado y 19,5 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 a 3 minutos. Se interrumpe la agitación y se añaden 0,5 g de una solución de RT1507 en PC (50% en peso) y se continúa la agitación durante aproximadamente 1 minuto. La agitación se suspende nuevamente y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se utiliza para medir el tiempo de gel a 120°C con un Gelnorm y la viscosidad a 40°C con un viscosímetro Brookfield.

(b) YX8000 y CY184 se precalientan a 70°C en un horno durante 0,5 h. En un recipiente de acero, se agregan 20,0 g de CY179 a 140,0 g de CY184 precalentado y 39,0 g de YX8000 precalentado bajo agitación durante aproximadamente 2 minutos. Luego, se agregan 329,4 g de W12EST y 58,8 g de Apyral 60D a la mezcla agitada en porciones en 20 minutos. Posteriormente, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 70°C durante 0,5 h, y la composición se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 5 a 10 minutos. Luego, la composición en el recipiente se precalienta en un horno a 70°C durante 10 minutos, el recipiente se retira del horno y se agregan 1,0 g de una solución de RT1507 en PC (50% en peso) y se continúa agitando alrededor de 1 a 2 minutos. Se interrumpe la agitación y la composición en el recipiente se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 3 minutos. La composición se vierte en un molde de aluminio caliente tratado con un agente desmoldeante QZ13 y precalentado a 80°C, para preparar muestras de 4 mm, 6 mm y 10 mm de espesor para el ensayo. La composición en el molde se desgasifica cuidadosamente aplicando un vacío durante aproximadamente 1 a 2 minutos, y se cura en un horno a 80°C durante 6 horas, y a 160°C durante otras 10 horas. Después del curado, las muestras se retiran del molde y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

Tabla 1: Datos de prueba

| Ejemplo | Comp ej 1 | Comp ej 2 | Comp ej 3 | Ej 1 | Ej 2 | Ej 3 | Ej 4 | Ej 5 |
|---|-----------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Vida útil a 40°C ¹⁾ | bueno | bueno | bueno | bueno | bueno | bueno | bueno | bueno |
| Tiempo de gel a 140°C ²⁾ [min] | 3.4 | 4.1 | | 1.8 | 2,5 | 3,5 | 3,0 | |
| Resistencia a la flexión ³⁾ [MPa] | 146 | 131 | | 116 | 122 | 116 | 124 | |
| Tg ⁴⁾ [°C] | 111 | 117 | 113 | 100 | 126 | 111 | 104 | |
| Resistencia de seguimiento ⁵⁾ | PAG | F | PAG | PAG | PAG | PAG | PAG | PAG |
| Prueba de difusión de agua ⁶⁾ | P a 12 kV | Grasa 12 kV | Grasa 12 kV | P a 12 kV | P a 12 kV | P a 12 kV | P a 12 kV | P a 12 kV |
| 1) Diana >6 h 2) Método de la norma de gel; especímenes sin relleno 3) ISO 178 4) IE 1006; Calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822e (rango: 20 a 250°C a 10°C min ⁻¹) 5) IEC 60587; Seguimiento a 3,5 kV (pase al menos 4 de 5 especímenes) 6) IEC 62217; hervir durante 100 h P = prueba superada; F = prueba fallida | | | | | | | | |

Tabla 2: Datos de prueba

| Ejemplo | Comp ej 1 | Comp ej 4 | Comp ej 5 | Ej 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Vida útil a 40°C ¹⁾ | bueno | bueno | | bueno |
| Tiempo de gel a 120°C ²⁾ [min] | 8,5 | 4.3 | | 4.2 |
| Resistencia a la flexión ³⁾ [MPa] | 146 | 140 | | 128 |
| Tg ⁴⁾ [° C] | 111 | 110 | | 101 |
| Resistencia de seguimiento ⁵⁾ | PAG | F | PAG | PAG |
| Prueba de difusión de agua ⁶⁾ | P a 12 kV | F a 12 kV | F a 12 kV | P a 12 kV |
| 1) Diana >6 h 2) Método de la norma de gel; especímenes sin relleno 3) ISO 178 4) IE 1006; Calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822e (rango: 20 a 250°C a 10°C min-1) 5) IEC 60587; Seguimiento a 3,5 kV (pase al menos 4 de 5 especímenes) 6) IEC 62217; Hervir durante 100 h P = prueba pasada; F = prueba fallida | | | | |

[0059] El Ejemplo comparativo 1 se basa en el curado de anhídrido y representa la composición de la técnica en uso para la fundición, la formación de semillas y la encapsulación desde hace más de 40 años. Se desempeña bien en todos los aspectos, excepto que el anhídrido usado está etiquetado con R 42 (puede causar sensibilización por inhalación) y en la lista de SVHC.

[0060] Los ejemplos comparativos 2 y 4 se basan completamente en una resina epoxi que comprende grupos éster carboxílico. Las composiciones fallan en las pruebas en cuanto a la resistencia a la descomposición del agua y la resistencia al rastreo y, por lo tanto, no son adecuadas para uso en exteriores.

[0061] Ejemplos comparativos 3 y 5 se basan totalmente en una resina epoxi que comprende grupos éster carboxílicos que está modificado hidrofóbicamente. Las composiciones fallan en la prueba en cuanto a la resistencia a la descomposición de la difusión del agua y, por lo tanto, no son adecuadas para uso en exteriores.

[0062] Las composiciones de la invención de los Ejemplos 1 a 6 presentan una vida útil larga, y superan las pruebas en cuanto a la fuerza de descomposición de difusión del agua y el seguimiento de la resistencia. El rendimiento mecánico es comparable a los sistemas más modernos actualmente en uso.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un proceso para la preparación de un artículo al aire libre, en el que el artículo al aire libre es un sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica preparado por fundición, encapsulación, encapsulación o un proceso de impregnación.
en donde se usa una composición de resina termoestable, comprendiendo dicha composición de resina
- (A) una resina epoxi de tipo glicidilo que comprende una mezcla de
- 10 (a1) de 10% en peso a 90% en peso de al menos una resina epoxi de tipo glicidilo cicloalifático sin un grupo éster seleccionado de un poliglicidiléter de 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol (quinitol), 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno, bis(4-hidroxiciclohexil)metano (bisfenol F hidrogenado), 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano (bisfenol A hidrogenado), 2,2-bis(3-metil-4-hidroxiciclohexil)propano (bisfenol C hidrogenado), 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano (bisfenol E hidrogenado), 1,3-ciclopentanodiol, 4,4'-dihidroxidiciclohexano, 2,6-bis(4'-hidroxiciclohexilmetil)-1-hidroxiciclohexano, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, 1,2,2-tris(4-hidroxiciclohexil)etano o productos de condensación de fenolformaldehído hidrogenados con 3 a 10 anillos de ciclohexano,
- 15 y
- 20 (a2) de 90% en peso a 10% en peso de al menos una resina epoxi de tipo glicidilo cicloalifático que contiene un grupo éster seleccionado de diglicidil-4,5-epoxiciclohexano-3-metil-1,2-dicarboxilato, diglicidil-4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilato, ácido hexahidroftálico-bis-glicidil-éster, diglicidil-3,4-epoxiciclohexano-1,1-dicarboxilato, glicidil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato, o 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano carboxilato,
- 25 cada uno basado en el peso total de (a1) y (a2),
- (B) al menos un agente de curado catiónico seleccionado de hexafluoroantimonato de dibencilfenilsulfonio, o hexafluoroantimonato de N-bencilquinolinio junto con 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol (benzopinacol), y
- 30 (C) al menos una carga silanizada.
- 2.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sistema de aislamiento para ingeniería eléctrica se prepara mediante glicificación automática a presión (APG), o fundición a vacío.
- 35 **3.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una resina epoxídica de tipo glicidilo cicloalifática (a1) sin un grupo éster es un diglicidiléter de bisfenol F hidrogenado, o un diglicidiléter de bisfenol A hidrogenado.
- 4.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una resina epoxídica cicloalifática (a2) que contiene un grupo éster es ácido hexahidroftálico-bis-glicidil-éster, o 3',4'-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-carboxilato de ciclohexano.
- 40 **5.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una carga silanizada (C) se obtiene por silanización de arena de cuarzo, polvo de cuarzo, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomita, tiza, carbonato de calcio, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín o wollastonita.
- 45 **6.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una carga silanizada (C) se obtiene por silanización de cuarzo, sílice, wollastonita o carbonato de calcio.
- 50 **7.** Un artículo obtenido por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.** Uso del artículo según la reivindicación 7, para aplicaciones de interruptores de media y alta tensión y como transformadores de instrumentos de media y alta tensión.
- 55
- 60
- 65