

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 688**

51 Int. Cl.:

H01B 3/40 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2016 PCT/EP2016/052969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16150614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2016 E 16704432 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3275002**

54 Título: **Un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para equipos eléctricos, los artículos obtenidos de los mismos y su utilización**

30 Prioridad:

26.03.2015 EP 15161029

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

03.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEISELE, CHRISTIAN;
COLLIARD, SOPHIE;
SCHOENENBERGER, CATHERINE y
WILBERS, HUBERT**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 739 688 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

Un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para equipos eléctricos, los artículos obtenidos de los mismos y su utilización

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sistemas de aislamiento para la técnica eléctrica, en el que se utiliza una composición de resina epoxi termoendurecible de componente múltiple. Los artículos recubiertos de aislamiento obtenidos por el proceso de acuerdo con la presente invención exhiben buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas y se pueden usar como, por ejemplo, aisladores, casquillos, dispositivos de conmutación y transformadores de instrumentos.

[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 extremadamente preocupantes) del reglamento REACH. Por lo tanto, es probable que en algunos años estas sustancias no se puedan usar sin una autorización especial. Al estar todos los anhídridos conocidos marcados con R42 y los toxicólogos esperarían que los anhídridos, aunque aún se desconocen, también estuvieran marcados con R42, es deseable una solución libre de anhídridos.

[0003] Las aminas como agentes de curado para resinas epoxi son bien conocidas, en particular, para la preparación de materiales compuestos. Sin embargo, los agentes de curado de aminas a menudo son demasiado reactivos para ser procesables en aplicaciones de encapsulación o encapsulación eléctrica. A medida que aumenta la masa de la composición de resina epoxi a procesar, el control de la exotermia se vuelve vital. La liberación incontrolada de calor del curado del termoestable debido a su masa puede resultar en la degradación de las propiedades mecánicas del termoendurecimiento, o incluso a la descomposición térmica del termoendurecimiento. También es probable que ocurra una degradación de las propiedades mecánicas de las partes estructurales en contacto con el termoendurecimiento. En particular, en el proceso de gelificación a presión automática (APG), es importante proporcionar una temperatura pico exotérmica más baja para controlar el perfil de curado, es decir, el frente de gelificación dentro del molde. El perfil de curado de las composiciones de resina epoxi es inadecuado y la exotermia es demasiado alta para su aplicación en APG, cuando se usan aminas como agentes de curado.

[0004] Con el fin de hacer frente al problema de un perfil de curado inadecuado de resinas epoxi que contienen agentes de curado de amina, se sugirió el uso de aminas aromáticas. Sin embargo, hoy en día, las aminas aromáticas consideradas se encuentran en la lista de sustancias prohibidas, lo que impide su uso en aplicaciones de encapsulamiento o encapsulación. Como se indicó anteriormente, otras aminas, como las aminas alifáticas, son demasiado reactivas y no proporcionan un perfil de gelificación aceptable en APG, que es adecuado para la colada de piezas grandes con bajo encogimiento y baja exotermia. Además, algunas propiedades de los productos curados no son competitivas con los termoendurecimientos curados con anhídrido, como el envejecimiento a largo plazo, la resistencia de rastreo, la resistencia al arco, las propiedades dieléctricas después del acondicionamiento húmedo. Por consiguiente, existe la necesidad de nuevas composiciones epoxídicas termoendurecibles, sin anhídrido, que se puedan usar ventajosamente en aplicaciones de encapsulamiento o encapsulamiento para la fabricación de sistemas de aislamiento eléctrico que tengan propiedades mejoradas, que sean adecuadas para equipos de conmutación, transformadores y otras aplicaciones.

[0005] Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica mediante gelificación automática a presión (APG), en donde se pueden usar composiciones epoxídicas termoendurecibles sin anhídrido, y el perfil de curado se puede controlar de la manera deseada. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar los artículos recubiertos obtenidos del proceso de la invención que exhiben excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas y se pueden usar, por ejemplo, como aislantes, casquillos, dispositivos de conmutación y transformadores de instrumentos en ingeniería eléctrica.

[0006] Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica mediante gelificación automática a presión (APG), en donde se usa una composición de resina termoestable de múltiples componentes, comprendiendo dicha composición de resina

(A) al menos una resina epoxi, y
(B) al menos un agente de curado que comprende

(b1) al menos una amina cicloalifática, y
(b2) al menos una polieteramina.

[0007] 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 automático (APG), la

gelificación de presión de vacío (VPG), infusión, y similares.

5 **[0008]** Un proceso típico para la fabricación de sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica, tales como aisladores de epoxi de resina colada, es el proceso de gelificación de presión automático (proceso APG). El proceso 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 de APG para llevar a cabo el proceso de APG incluye un par de moldes (posteriormente llamado molde), un tanque de mezcla de resina conectado al molde a través de una tubería y un sistema de apertura y cierre para abrir y cerrar el molde.

10 **[0009]** Antes de la inyección de la composición de resina epoxi curable en el molde caliente, los componentes de la composición curable que comprende la resina epoxi y el agente de curado tiene que estar preparado para la inyección.

15 **[0010]** En el caso de un sistema de pre-llenado, es decir, un sistema que comprende componentes que ya contienen el material de relleno, es necesario agitar los componentes en el tanque de suministro mientras se calienta para evitar la sedimentación y obtener una formulación homogénea. Después de la homogeneización, los componentes se combinan y se transfieren a un mezclador y se mezclan a temperatura elevada y presión reducida para desgasificar la formulación. La mezcla desgasificada se inyecta posteriormente en el molde caliente.

20 **[0011]** En el caso de un sistema no pre-llenado, el componente de resina epoxi y el componente de agente de curado se mezclan típicamente de forma individual con la carga a temperatura elevada y presión reducida para preparar la pre-mezcla de la resina y el agente de curado. Opcionalmente, se pueden agregar otros aditivos de antemano. En una etapa adicional, los dos componentes se combinan para formar la mezcla reactiva final, típicamente mezclando a temperatura elevada y presión reducida. Posteriormente, la mezcla desgasificada se inyecta en el molde.

25 **[0012]** 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.

35 **[0013]** 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.

40 **[0014]** Al menos una resina epoxi (A) es un compuesto que contiene al menos un grupo epoxi vecinal, preferiblemente más de un grupo epoxi vecinal, por ejemplo, dos o tres grupos epoxi vecinal. La resina epoxi puede ser saturada o insaturada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica y puede estar sustituida. La resina epoxi también puede ser un compuesto monomérico o polimérico. Una encuesta de resinas epoxi útiles para el uso en la presente invención se puede encontrar, por ejemplo, en Lee, H. y Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, Nueva York (1982).

50 **[0015]** Las resinas epoxi, que se utilizan en las realizaciones descritas en este documento para el componente (A) de la presente invención, pueden variar e incluyen resinas epoxi convencionales y comercialmente disponibles, que pueden usarse solas o en combinaciones de dos o más. Al elegir las resinas epoxi para las composiciones descritas en el presente documento, no solo se deben considerar las propiedades del producto final, sino también la viscosidad y otras propiedades que pueden influir en el procesamiento de la composición de resina.

55 **[0016]** Resinas epoxi particularmente adecuadas conocidas por expertos se basan en productos de reacción de alcoholes polifuncionales, fenoles, ácidos carboxílicos cicloalifáticos, aminas aromáticas, aminofenoles o con epíclorhidrina.

60 **[0017]** Los alcoholes alifáticos que entran en consideración para la reacción con epíclorhidrina para formar éteres de poliglicidil adecuados son, por ejemplo, glicol de etileno y poli(oxietileno)glicoles tales como dietilenglicol y trietilenglicol, propilenglicol y poli(oxipropileno)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, y pentaeritritol.

65 **[0018]** Los alcoholes cicloalifáticos que entran en consideración para la reacción con epíclorhidrina para formar éteres de poliglicidil adecuados son, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiol (quinitol), 1,1-bis(hidroxiometil)ciclohex-3-eno, bis(4-hidroxiciclohexil)metano y 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano.

[0019] Los alcoholes que contienen núcleos aromáticos, que entran en consideración para la reacción con

epiclorhidrina para formar éteres de poliglicidil adecuados son, por ejemplo, N,N-bis-(2-hidroxietil)anilina y 4,4'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

[0020] Preferiblemente, los éteres de poliglicidilo son derivados de las sustancias que contienen dos o más grupos hidroxilo fenólicos por molécula, por ejemplo, resorcinol, catecol, hidroquinona, bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 1,1,2,2 tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona (bisfenol S), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano (bisfenol AP), 1,1-bis(4-hidroxifenil)etileno (bisfenol AD), fenolformaldehído o resinas de novolac cresol-formaldehído, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

[0021] Otras pocas realizaciones no limitantes incluyen, por ejemplo, éteres de triglicidilo de para-aminofenoles. También es posible utilizar una mezcla de dos o más resinas epoxi.

[0022] Al menos un componente de resina epoxi (A) es o bien disponible comercialmente o puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos per se. Los productos disponibles comercialmente son, por ejemplo, D.E.R. 330, D.E.R. 331, D.E.R. 332, D.E.R. 334, D.E.R. 354, D.E.R. 580, D.E.N. 431, D.E.N. 438, D.E.R. 736 o D.E.R. 732 disponibles en The Dow Chemical Company, o ARALDITE® MY 740 o ARALDITE® CY 228 de Huntsman Corporation.

[0023] La cantidad de resina epoxi (A) en la composición final es, por ejemplo, de desde 30 por ciento en peso (% en peso) a 92% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B) en la composición. En una realización, la cantidad de resina epoxi (A) es, por ejemplo, de 45% en peso a 87% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B). En otra realización, la cantidad de resina epoxi (A) es, por ejemplo, de 50% en peso a 82% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B).

[0024] En una realización preferida de la presente invención, al menos una resina epoxi (A) es un éter diglicídico del bisfenol A.

[0025] Al menos un componente de agente de curado (b1) es una amina cicloalifática. El término amina cicloalifática denota aminas cicloalifáticas y derivados mixtos de aminas cicloalifáticas-aromáticas, por ejemplo, aminobencilciclohexilaminas con puentes de metileno. Los ejemplos de ciclohexilaminas incluyen 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano, bis(3,5-metil-4-aminociclohexil)metano, 2,4-bis(4-aminociclohexilmetil)ciclohexilamina, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 4,4'-bis(4-ciclohexilmetil)diclohexilamina, 2,2-bis(4-amino-3)-metilciclohexil)propano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isófora una diamina), 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, biciclo[2.2.1]heptanobis(metil-amina) (norbomanodiamina), 3,3,5-trimetil-N-(propan-2-il)-5-[(propan-2-ilamino)metil]ciclohexilamina, Jefflink JL 754 disponible de Huntsman Corporation, 4-aminociclohexil-4-hidroxilciclohexilmetano, N-aminoetilpiperazina. Los ejemplos de aminas cicloalifáticas-aromáticas mixtas incluyen 4-(4'-aminobencil)ciclohexilamina, 2,4-bis(4-aminociclohexilmetil)anilina, y trimetilenotetraanilina parcialmente hidrogenada y sus análogos y bisanilina A hidrogenada y bisanilina A hidrogenada.

[0026] La cantidad de componente de endurecimiento (b1) en la composición final es, por ejemplo, de desde 1 por ciento en peso (% en peso) a 30% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B) en la composición. En una realización, la cantidad de componente de agente de curado (b1) es, por ejemplo, de 2% en peso a 20% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B). En otra realización, la cantidad de componente de agente de curado (b1) es, por ejemplo, de 3% en peso a 15% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B).

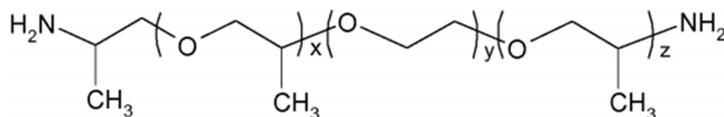
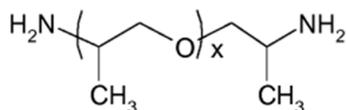
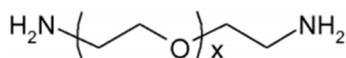
[0027] aminas cicloalifáticas preferidas incluyen 1,2-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, biciclo[2.2.1]heptanobis(metilamina) (norbomanodiamina), Jefflink JL 754 o N-aminoetilpiperazina.

[0028] En una realización particularmente preferida de la presente invención, al menos un componente de agente de curado (b1) es 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina) denota IPD.

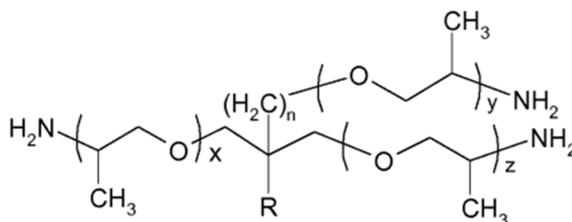
[0029] La amina cicloalifática puede usarse solo, o, alternativamente, mezclas de al menos dos, por ejemplo, dos, tres o cuatro diferentes aminas cicloalifáticas pueden ser utilizadas.

[0030] Al menos un componente de agente de curado (b2) es una polieteramina. La polieteramina es, por ejemplo, una poliéter poliamina, tal como una poliéter triamina, o una poliéter diamina.

[0031] Las diaminas de poliéter útiles incluyen diaminas de polioxiálquileo tales como copolímeros de óxido de polietileno-óxido de polipropileno que están co-terminados por grupos amina. Dichas diaminas de poliéter pueden tener la fórmula $H_2N(PO)_x(EO)_y(PO)_zNH_2$, en donde x es un número de 0 a 10, y es un número de 0 a 40 y z es un número de 0 a 10, EO es óxido de etileno y PO es óxido de propileno. Las poliaminas de poliéter también pueden ser otros polímeros de óxido de polietileno o de óxido de polipropileno co-terminados por grupos amina. Las diaminas de poliéter representativas que utilizan óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) incluyen las diaminas de poliéter de las siguientes fórmulas



y

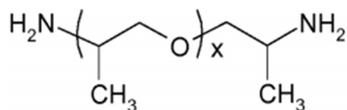


[0032] Se pueden usar otros tipos de poliéter poliaminas u oligómeros de éter. Se puede usar una diamina de politetrahydrofurano, sola o copolimerizada con otro óxido de alquileo o monómeros olefínicos. Se puede usar cualquier poliamina primaria que tenga una cadena de hidrocarburo con algunos átomos de oxígeno de éter incluidos. Los átomos de oxígeno pueden espaciarse a intervalos regulares, de modo que la poliamina de poliéter tiene una sola unidad monomérica repetitiva, o los átomos de oxígeno pueden espaciarse en diferentes intervalos, que pueden ser aleatorios o distribuidos de acuerdo con un patrón de repetición. Por lo tanto, la poliamina de poliéter puede ser una diamina de un copolímero de éter, que puede ser aleatoria, de bloque, de repetición o alterna, o de un multipolímero de éter que tiene tres o más unidades de monómero de éter diferentes. Los poliéteres de poliamina pueden tener aminas primarias o secundarias.

[0033] Los átomos de oxígeno del componente de poliéter de la poliamina de poliéter pueden ser reemplazados, por completo o en parte, con otras especies electronegativas tales como azufre. Por lo tanto, se puede usar una poliamina de polioiéter.

[0034] Los ejemplos comerciales de tales poliaminas de poliéter incluyen polieteraminas JEFFAMINE® que están comercialmente disponibles de Huntsman Corporation. Las unidades éter de estas aminas son unidades de óxido de etileno, unidades de óxido de propileno o mezclas de las mismas. Las polieteraminas JEFFAMINE® tienen típicamente unidades de oxipropileno o mezclas de unidades de oxietileno y oxipropileno. Las polieteraminas JEFFAMINE® que se prefieren como componente de agente de curado (b2) son las polieteraminas de las series JEFFAMINE® D, JEFFAMINE® T y JEFFAMINE® XTJ de JEFFAMINE®.

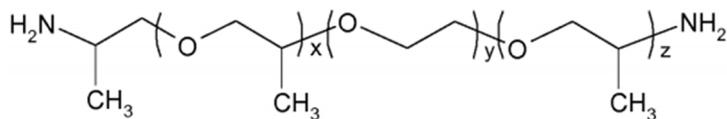
[0035] Las polieteraminas JEFFAMINE® D-series son polipropilenglicoles (PPG) terminados en amina de la fórmula general



(1),

en donde x es un número de 2 a 8, en particular x es -2,5 para JEFFAMINE® D-230, o x es aproximadamente 6,1 para JEFFAMINE® D-400.

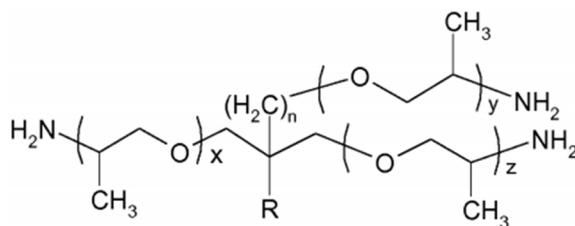
[0036] Las polieteraminas de la serie JEFFAMINE® ED son diaminas de poliéter basadas en una espina predominantemente de polietilenglicol (PEG) de fórmula general



(2)

en donde y es un número de 5 a 40 y la suma de x + z es un número de 3 a 8, en particular y es aproximadamente 9,0 y x + z es aproximadamente 3,6 para JEFFAMINE® ED-600, o y es aproximadamente 12,5 y x + z es aproximadamente 6,0 para JEFFAMINE® ED-900.

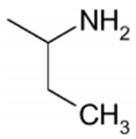
[0037] Las polieteraminas de Jeffamine® T-series son polipropilenglicoles (PEG) terminados en amina de la fórmula general



(3),

en donde R es hidrógeno, CH₃ o C₂H₅, n es un número 0, 1 o 2, y x + y + z es un número de 3 a 100, en particular R es C₂H₅, n es 1 y x + y + z es un número de 5 a 6 para JEFFAMINE®T-403.

[0038] Las polieteraminas Jeffamine® XTJ-series son aminas lentas análogas a polieteraminas JEFFAMINE® D-230 y JEFFAMINE® T-403 disponibles como JEFFAMINE® XTJ-568 y JEFFAMINE® XTJ-566, respectivamente. Se prefiere JEFFAMINE® XTJ-568. Las polieteraminas JEFFAMINE® XTJ son aminas primarias preparadas por aminación de alcoholes recubiertos con óxido de butileno. La reacción da como resultado aminas primarias con el grupo terminal de la fórmula



[0039] Las poliaminas de poliéter se pueden usar solas, o, alternativamente, mezclas de al menos dos, por ejemplo, dos, tres o cuatro diferentes poliaminas de poliéter pueden ser utilizadas.

[0040] La cantidad de componente de endurecimiento (b2) en la composición final es, por ejemplo, de desde 2 por ciento en peso (% en peso) a 40% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B) en la composición. En una realización, la cantidad de componente de agente de curado (b2) es, por ejemplo, de 5% en peso a 30% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B). En otra realización, la cantidad de componente de agente de curado (b2) es, por ejemplo, de 5% en peso a 20% en peso, basado en el peso total de los componentes (A) y (B).

[0041] Polieteraminas particulares JEFFAMINE® que pueden usarse como componente de endurecimiento (b2) de acuerdo con el procedimiento de la presente invención incluyen JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® T-403, JEFFAMINE® XTJ-568, JEFFAMINE® ED-600 y JEFFAMINE® ED-900, especialmente preferiblemente JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® T-403 y JEFFAMINE® XTJ-568.

[0042] Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la presente invención en la que dicha composición de resina comprende

- (A) un éter diglicídico de bisfenol A,
- (B) un agente de curado que comprende

- (b1) 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), y
- (b2) al menos uno de una polieteramina seleccionada del grupo JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® T-403, JEFFAMINE® XTJ-568, JEFFAMINE® ED-600 y JEFFAMINE® ED-900, preferiblemente JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® T-403 y JEFFAMINE® XTJ-568.

5 **[0043]** La composición de resina termoendurecible de componentes múltiples según el proceso de la presente invención pueden contener uno o más materiales de carga utilizados generalmente en aislamientos eléctricos que se seleccionan del grupo que consiste en polvo de metal, polvo de madera, polvo de vidrio, perlas de vidrio, semi-óxidos metálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nitruros metálicos y semi-metálicos, carburos metálicos y semi-metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos y minerales naturales o sintéticos.

10 **[0044]** Las cargas preferidas se seleccionan del grupo que consiste en arena de cuarzo, polvo de cuarzo silanizado, sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, $Al(OH)_3$ silanizado, $AlO(OH)$, nitruro de silicio, nitruros de boro, nitruro de aluminio, carburo de silicio, carburos de boro, dolomita, tiza, $CaCO_3$, barita, yeso, hidromagnesita, zeolitas, talco, mica, caolín y wollastonita. Se prefiere especialmente sílice, wollastonita o carbonato de calcio.

15 **[0045]** El material de carga puede estar opcionalmente recubierto por ejemplo con un silano o un siloxano conocido por materiales de carga de revestimiento, por ejemplo dimetilsiloxanos que pueden estar reticulados u otros materiales de recubrimiento conocidos.

20 **[0046]** La cantidad de carga en la composición final es, por ejemplo de desde 30 por ciento en peso (% en peso) a 75% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoendurecible. En una realización, la cantidad de carga es, por ejemplo, de 40% en peso a 75% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable. En otra realización, la cantidad de carga es, por ejemplo, de 50% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable. En otra realización más, la cantidad de carga es, por ejemplo, de 60% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable.

25 **[0047]** Otros aditivos pueden ser seleccionados de los coadyuvantes de elaboración para mejorar las propiedades reológicas de la resina de mezcla líquida, compuestos hidrófobos, incluyendo siliconas, humectantes/agentes, plastificantes, diluyentes reactivos o no reactivos, flexibilizadores, aceleradores, antioxidantes, absorbentes de la luz, pigmentos, retardantes de llama, fibras y otros aditivos generalmente utilizados en aplicaciones eléctricas. Estos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica.

30 **[0048]** La presente invención se refiere también al uso de una composición de resina de múltiples componentes termoendurecible que comprende

- 35 (a) al menos una resina epoxi
(b) al menos un agente de curado que comprende

- (b1) al menos una amina cicloalifática, y
(b2) al menos una polieteramina,

40 para la preparación de sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica mediante gelificación automática de presión (APG).

45 **[0049]** 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 una etapa de post-curado del artículo desmoldado a temperatura elevada para desarrollar las propiedades físicas y mecánicas definitivas de la composición de resina epoxi curada. Dicha etapa de post-curado puede tardar hasta treinta horas, según la forma y el tamaño del artículo.

50 **[0050]** El perfil de curado y la contracción pueden ventajosamente ser controlados de la manera deseada, al llevar a cabo el procedimiento de la invención. En comparación con las composiciones de resina epoxi conocidas basadas en curado con anhídrido, se pueden aplicar tiempos de curado más cortos y temperaturas de moldeo y curado más bajas. Además, el tiempo de post-curado se puede acortar sustancialmente y la temperatura de post-curado se reduce, todo lo cual las cajas de seguridad procesan el tiempo y la energía. Incluso se puede omitir un tratamiento posterior a la curación. La vida útil de la composición de resina epoxi termoestable según el proceso de la invención es suficiente para usar técnicas de aplicación comunes conocidas en la técnica. En comparación con las composiciones de resina epoxi conocidas basadas en el curado con anhídrido, la composición de resina epoxi termoestable según el proceso de la invención se distingue por una menor emisión de olor. El proceso de acuerdo con la presente invención proporciona una temperatura pico exotérmica más baja para controlar el perfil de curado, es decir, el frente de gelificación dentro del molde, que es similar a los procesos realizados con composiciones de resina epoxi conocidas basadas en el curado con anhídrido.

65 **[0051]** El proceso de acuerdo con la presente invención es útil para la preparación de artículos encapsulados que exhiben buenas propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas.

5 [0052] 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 termoendurecible a base de anhídrido de curado a alta temperatura conocidas.

10 [0053] Los posibles usos de los artículos del sistema de aislamiento preparados de acuerdo con la presente invención son transformadores de tipo seco, particularmente bobinas fundidas para transformadores de distribución de tipo seco, especialmente transformadores de distribución secos de fundición al vacío, que dentro de la estructura de resina contienen conductores eléctricos; aislamientos de media y alta tensión para uso en interiores y exteriores, como interruptores o aplicaciones de interruptores; casquillos de media y alta tensión; como aisladores de varilla larga, compuestos y tipo tapa, y también para aisladores de base en el sector de media tensión, en la producción de aisladores asociados con interruptores de potencia para exteriores, transductores de medición, pasos de avance y protectores de sobretensión, en construcciones de interruptores, en interruptores de potencia, y máquinas eléctricas, como materiales de recubrimiento para transistores y otros elementos semiconductores y/o para impregnar instalaciones eléctricas.

15 [0054] En particular, los artículos preparados de acuerdo con el procedimiento según la invención se utilizan para aplicaciones de conmutación de media y alta tensión y transformadores de medida (6 kV a 72 kV).

20 [0055] 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.

25 Ejemplo 1

30 [0056] Una composición de resina termoendurecible se prepara mediante el uso como el componente de resina epoxi (A) 100 partes de ARALDITE® MY 740, y como el componente de agente de curado (B) 28 partes de una mezcla que contiene, como componente (b1), 8 partes de isoforona diamina y, como componente (b2), 20 partes de JEFFAMINE® XTJ-568. Se utiliza un total de 192 partes de Silica W12 (disponible de Quarzwerke) como relleno (60% en peso basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable). Los componentes (A) y (B) están premezclados individualmente con la cantidad apropiada de relleno. Las premezclas de los componentes rellenos (A) y (B) se introducen en un mezclador por lotes a una temperatura de 40°C y se inyectan en el molde precalentado a 110 a 120°C y la temperatura del molde se mantiene a esta temperatura durante 2 h como máximo. Temperatura de 120°C. La exotermia determinada por la calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822^e es de 126 J/g.

35 Ejemplo 2

40 [0057] Ejemplo 1 se repite. Sin embargo, se utiliza un total de 238 partes de Silica W12 como relleno (65% en peso basado en el peso total de la composición de resina epoxi termoestable), en lugar de 192 partes. Los componentes (A) y (B) están premezclados individualmente con la cantidad apropiada de relleno y procesada como se indica en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo

45 [0058] Para la comparación, se utiliza un sistema de resina de moldeo ARALDITE® disponible comercialmente de Huntsman Corporation. La resina de colada ARALDITE® contiene 100 partes de ARALDITE® CY 228 (diglicidiléter de bisfenol A), 85 partes de endurecedor HY 918 (endurecedor de anhídrido), 0,8 partes de Accelerator DY 062 (acelerador de aminas terciarias) y 340 partes de sílice W12 (65% en peso) (en base al peso total de la composición de resina epoxi termoestable). Los componentes individuales (resina y endurecedor) se mezclan con las cantidades adecuadas de rellenos y aditivos. Las premezclas se introducen en un mezclador por lotes a una temperatura de 60°C y se inyectan en el molde precalentado a 135°C y la temperatura del molde se mantiene a esta temperatura hasta que se completa el curado. El tiempo de curado es de 10 h a una temperatura máxima de 140°C. La exotermia determinada por la calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822^e es de 120 J/g.

50 [0059] Los rastros de APG con las composiciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, y el Ejemplo Comparativo se llevan a cabo utilizando como molde un cilindro (longitud: 300 mm, diámetro 60 mm). Se utiliza un agente de liberación (QZ 66 disponible de Huntsman Corporation). El peso total de la composición de resina de fundición termoestable inyectada bajo presión externa (aproximadamente 3 barras) en el molde es de aproximadamente 1,1 kg.

ES 2 739 688 T3

Tabla 1: Vida útil

Vida útil [min]	a 25°C	a 40°C	a 60°C
Ejemplo 1	140	60	
Ejemplo comparativo	1040	240	130

Tabla 2: Tiempo de gel

Tiempo de gel [min]	a 40°C	a 50°C	a 60°C	a 80°C	a 90°C	a 100°C	a 120°C	a 140°C
Ejemplo 1	165	106	62	26		10,5		3
Ejemplo comparativo				110	75	40	11	5

Tabla 3: Procesamiento APG, Tg y encogimiento

	Mezcla de edad [min]**	Tiempo de llenado [seg]	Tiempo de desmoldeo [min]	Tg después de desmoldar***	Curado posterior	Tg después del curado***	Contracción [%]	
							Vol.	Lin
Ejemplo 1	20	105	20	92	2h 120°C ^a	109°C	2,76	0,8
Ejemplo 2	20	125	20	87	2h 120°C ^a	107°C	2,90	1,03
Ejemplo comparativo	20	90	30	95	8h 130°C ^a	110°C	2,55	0,60

*% en peso basado en el peso total de la composición de resina termoestable
 ** Tiempo después de mezclar en el mezclador por lotes y antes de la inyección de la mezcla en el molde
 *** Calorimetría diferencial de barrido en un Mettler SC 822^e (rango: 20 a 250°C a 10°C min⁻¹)

[0060] La vida útil de la composición de resina termoendurecible epoxi del Ejemplo 1 es suficiente utilizar técnicas de aplicación comunes conocidos en la técnica, como se demuestra por los datos dados en la Tabla 1. La composición del Ejemplo 1 se distingue por baja emisión de olor. La emisión de olor de la composición del Ejemplo Comparativo es mucho más intensa. Ventajosamente, se pueden aplicar tiempos de curado más cortos y temperaturas de curado más bajas en el caso de la composición del Ejemplo 1, como se demuestra por los datos de tiempo de gel que figuran en la Tabla 2. Además, el tiempo de post-curado se puede acortar sustancialmente y el tiempo de post-curado La temperatura de curado disminuyó, lo que se demuestra con los datos correspondientes en la Tabla 3. Además, los datos proporcionados en la Tabla 3 demuestran que las temperaturas de transición vítrea antes y después del post curado y la contracción después del post curado de la composición del Ejemplo 1 están en el mismo rango como las propiedades de la composición conocida según el Ejemplo Comparativo.

Tabla 4: Propiedades mecánicas, eléctricas y dieléctricas después del postcurado

	Fuerza de flexión [MPa]	Alargamiento [%]	E-Mod. [MPa]	K1C [MPa √m]	G1C [J m ⁻²]	Factor de pérdida dieléctrica Tan delta (50Hz; 25°C)	Dielectr. Constante (50Hz; 25°C)
Ejemplo 1	114	1,5	9000	2,2	490	2,7	4,5
Ejemplo comparativo	130	1,2	12000	2,15	370	3,5	

[0061] Propiedades mecánicas relevantes de la composición curada del Ejemplo 1, tales como resistencia a las grietas y la tenacidad, son mejores o iguales a las propiedades de la composición curada del ejemplo comparativo. Las propiedades eléctricas y dieléctricas básicas de la composición curada del Ejemplo 1 también son comparables a las propiedades de la composición curada del Ejemplo comparativo, como lo demuestran los datos que figuran en la Tabla 4.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de sistemas de aislamiento para ingeniería eléctrica mediante gelificación automática de presión (APG), en donde se utiliza una composición de resina termoestable de múltiples componentes, comprendiendo dicha composición de resina

(A) al menos una resina epoxi, y
(B) al menos un agente de curado que comprende

(b1) al menos una amina cicloalifática, y
(b2) al menos una polietilamina.

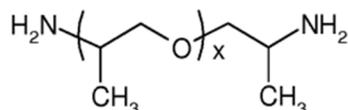
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha al menos una resina epoxídica (A) es un diglicidiléter de bisfenol A.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b1) es 1,2-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis-(4-aminociclohexil)propano, 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)propano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, biciclo[2.2.1]heptanebis(metilamina) (norbornanodiamina), 3,3,5-trimetil-N-(propan-2-il)-5-[(propan-2-ilamino)metil]ciclohexilamina, Jefflink JL 754 o N-aminoetilpiperazina.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b1) es 1,2-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, biciclo[2.2.1]heptanebis(metilamina) (norbornane diamina), Jefflink JL 754 o N-aminoetilpiperazina.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b1) es 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina).

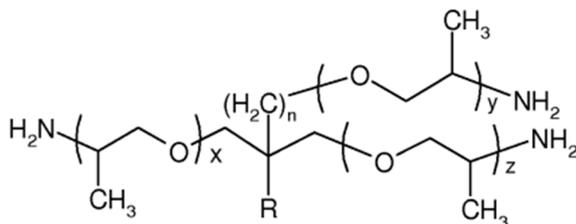
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b2) es un polipropilenglicol terminado en amina (PPG) de fórmula



(1),

en donde
x es un número de 2 a 8.

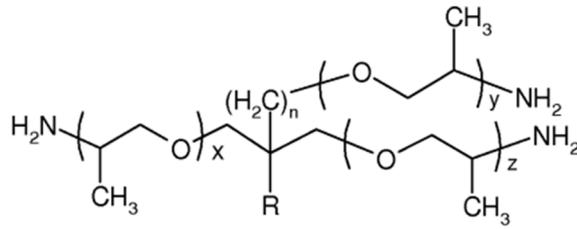
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b2) es una diamina de poliéter basada en una espina predominantemente de polietilenglicol (PEG) de fórmula



(2),

en donde
y es un número de 5 a 40 y la suma de x + z es un número de 3 a 8.

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b2) es un polipropilenglicol terminado en amina (PPG) de fórmula

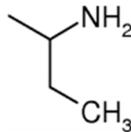


(2),

en donde

R es hidrógeno, CH₃ o C₂H₅,
 n es un número 0, 1 o 2, y
 x + y + z es un número de 3 a 100.

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un componente de agente de curado (b2) es una polieteramina JEFFAMINE® XTJ, que es una amina primaria con el grupo terminal de la fórmula



preparado por aminación de alcoholes cubiertos con óxido de butileno.

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha composición de resina comprende

- (A) un diglicidiléter de bisfenol A,
- (B) un agente de curado que comprende

(b1) 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (diamina de isoforona), y
 (b2) al menos una de una polieteramina seleccionada del grupo JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® T-403, JEFFAMINE® XTJ-568, JEFFAMINE® ED-600, y JEFFAMINE® ED-900.

11. El uso de una composición de resina termoestable de múltiples componentes que comprende

- (A) al menos una resina epoxi
- (B) al menos un agente de curado que comprende

(b1) al menos una amina cicloalifática, y
 (b2) al menos una polieteramina.

para la preparación de sistemas de aislamiento para la ingeniería eléctrica mediante gelificación automática de presión (APG).

12. Uso de un sistema de aislamiento obtenido por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para aplicaciones de interruptores de media y alta tensión y como transformadores de instrumentos de media y alta tensión.