

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 477**

51 Int. Cl.:

H01L 23/29	(2006.01)
H01L 21/56	(2006.01)
H05K 3/00	(2006.01)
H05K 1/03	(2006.01)
C08K 3/013	(2008.01)
C08G 59/68	(2006.01)
H01B 3/40	(2006.01)
C08G 59/42	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2015 PCT/FR2015/051034**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162361**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2015 E 15725750 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3134456**

54 Título: **Uso de una composición de resina termoendurecible de tipo vitrímero para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico**

30 Prioridad:

24.04.2014 FR 1453679

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

19.02.2020

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DISSON, JEAN-PIERRE;
DUQUENNE, CHRISTOPHE y
MELAS, MICHEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 743 477 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

Uso de una composición de resina termoendurecible de tipo vitrímero para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al uso, para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico, de una composición que contiene, además de una resina termoendurecible de tipo epoxídico y un endurecedor, al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímero. Esta composición permite la fabricación de resinas vitrímeras, es decir, de resinas deformables en estado termoestable, que presentan propiedades adecuadas para usar en piezas de aislamiento eléctrico.

10 Antecedentes de la técnica

Los aislantes eléctricos son piezas electrotécnicas destinadas a fijar, mantener o soportar conductores eléctricos desnudos. Se encuentran aislantes en particular sobre líneas de alta tensión, donde aseguran el aislamiento entre los conductores y los pilones. Los aislantes se usan igualmente para aislar conectores de cualquier tamaño, que van de los conductores de transformadores de alta tensión a conectores de pequeños circuitos electrónicos, como por ejemplo, del cableado pequeño en los vehículos.

15 Entre los diferentes materiales usados en la fabricación de estos aislantes, se pueden citar en concreto las resinas termoestables de tipo epoxídico, que se obtienen a partir de una formulación de resina epoxídica, un endurecedor y en general un catalizador de tipo amina terciaria, siguiendo un procedimiento de policondensación que tiene la ventaja de que no genera subproductos líquidos o gaseosos. Estas resinas termoestables permiten el moldeo de piezas complejas sin formación de burbujas que pueden deteriorar la rigidez dieléctrica del material aislante. Este moldeo se lleva a cabo por ejemplo por colada por gravedad, por inyección a baja presión. También se pueden usar en piezas compuestas y más en particular para impregnar fibras en un procedimiento de fabricación de aislantes por enrollado de filamentos. Estas resinas epoxídicas se usan también en forma de adhesivos, juntas, revestimiento o de masas de sellado. Permiten obtener materiales que presentan una resistividad de volumen y de superficie elevada.

20 La elección de una formulación de resina epoxídica se basa en particular en las propiedades dieléctricas que se quieren obtener, así como en la resistencia física, química y mecánica que debe presentar este material en las condiciones de uso previstas (temperatura, humedad, vibraciones...). La selección de la formulación adecuada tiene en cuenta también las condiciones de endurecimiento de la resina, que no debe liberar demasiado calor, retraerse o desarrollar tensiones internas.

30 Las formulaciones de resina epoxídica normalmente contienen cargas, en forma fibrosa o no, que permiten mejorar las propiedades mecánicas y la disipación del calor del material. Pueden ser cargas inorgánicas tales como sílice, alúmina o vidrio o cargas orgánicas tales como poli(tereftalato de etileno).

A modo de ejemplos de formulaciones de resina epoxídica usadas para producir sistemas de aislamiento eléctrico, se pueden citar en particular las descritas en el documento WO 2010/031445, que comprende una resina epoxídica, un endurecedor, una carga mineral y de forma opcional aditivos entre los cuales un catalizador para facilitar la reacción entre la resina epoxídica y el endurecedor. El catalizador se selecciona preferiblemente entre las aminas terciarias o los compuestos de imidazol sustituidos.

35 En el documento WO 99/43729, se han propuesto también composiciones termoendurecibles que se pueden usar en el campo eléctrico. Estas composiciones que comprenden dos tipos de resinas epoxídicas y cargas minerales en cantidad importante, se basan en el uso de una combinación de un endurecedor anhídrido y un acelerador del endurecimiento específico de tipo imidazol, amidina o amino-piridina que responde a las estructuras (I) a (IV) particulares.

40 Los aislantes, que constituyen los elementos de seguridad de los circuitos eléctricos, se someten a especificaciones de producto muy exigentes en términos de aislamiento eléctrico, vida útil y resistencia al daño. Sin embargo, un inconveniente típicamente asociado con el uso de resinas epoxídicas es su tendencia a agrietarse, ya sea a baja temperatura, debido a la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de la resina epoxídica y el metal que recubre, o sea a una temperatura más alta, debido a la vaporización del agua atrapada en la resina. Estas grietas promueven el camino de los arcos eléctricos que pueden generar un incendio. La formación de estas grietas está relacionada con la densidad elevada de reticulación de las resinas epoxídicas, que las convierten en un material poco deformable y poco tolerante a las tensiones térmicas. Su propagación está favorecida por el carácter dúctil de las resinas epoxídicas.

45 Teniendo en cuenta la imposibilidad de volver a fundir las resinas epoxídicas, en la medida en que las reacciones que condujeron a su formación son irreversibles, es imposible reparar estos materiales una vez que están agrietados. Como resultado, el conjunto de la instalación compuesta del aislante, los conectores y los cables se debe desmontar y reemplazar, lo que implica costes significativos de mantenimiento y de separación de resina/metal en centros especializados de reciclaje.

55

Por lo tanto, sigue siendo necesario tener materiales que tengan las propiedades ventajosas de las resinas epoxídicas sin sus inconvenientes, es decir, que presenten buenas propiedades mecánicas y aislantes a la vez que puedan relajar por simple tratamiento térmico las tensiones generadas durante su funcionamiento por diferencias de temperatura, por fuerzas mecánicas o agresiones químicas. Por lo tanto, se pueden reparar total o parcialmente las grietas formadas en el material.

Sin embargo, los autores de la invención consideraron que esta necesidad se podría satisfacer usando materiales vitrímeros, en lugar de las resinas epoxídicas usadas tradicionalmente.

Los materiales vitrímeros presentan a la vez las propiedades mecánicas y de resistencia a los disolventes de las resinas termoestables y la capacidad de rehacerse y/o de ser reparados de los materiales termoplásticos. Estos materiales poliméricos pueden pasar indefinidamente de un estado sólido a un líquido viscoelástico, como el vidrio.

Las propiedades particulares de los vitrímeros están relacionadas con la capacidad de su red para reorganizarse más allá de cierta temperatura, sin modificar el número de enlaces intramoleculares ni despolimerizarse, bajo el efecto de reacciones de intercambio interno. Estas reacciones causan una relajación de las tensiones dentro del material que se vuelve maleable, a la vez que se mantiene su integridad y permanece insoluble en cualquier disolvente. Estas reacciones se hacen posible por la presencia de un catalizador. En el caso de los vitrímeros de tipo epoxi-anhídrido, como en el caso de los vitrímeros de tipo epoxi-ácido, obtenidos a partir de una resina termoendurecible de tipo epoxídica y un endurecedor de tipo anhídrido o ácido respectivamente, se ha sugerido usar como catalizador una sal metálica de cinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio o circonio, preferiblemente acetilacetato de cinc (documentos WO 2012/101078; WO 2011/151584). También se ha propuesto en el documento WO 2012/152859 el uso de un catalizador de naturaleza orgánica como las guanidinas en compuestos híbridos termoestables/supramoleculares cuyas propiedades se pueden usar en el campo de los sistemas de aislamiento eléctrico. Además, se ha propuesto usar TBD como catalizador en sistemas basados en resina epoxídica y endurecedor ácido (M. CAPELOT et al., *ACS Macro Lett.*, 2012, 1, 789-792). Sin embargo, este documento no describe el uso de este sistema para la fabricación de piezas eléctricas.

Los autores de la invención han demostrado con precisión que el uso de catalizadores orgánicos no metálicos permitía obtener materiales vitrímeros que son útiles para la fabricación de aislantes.

Definiciones

Por resina "termoendurecible" se entiende un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula capaz de ser reticulada químicamente. Se entiende más preferiblemente un monómero, oligómero, prepolímero, polímero o cualquier macromolécula capaz de ser reticulada químicamente cuando se hace reaccionar con un endurecedor (también llamado agente de reticulación) en presencia de una fuente de energía, por ejemplo calor o radiación, y opcionalmente de un catalizador.

Por resina "termoestable" o "en estado termoestable" se entiende una resina termoendurecible reticulada químicamente de manera que se alcance o supere su punto de gel. Por "punto de gel" se entiende el grado de reticulación a partir del cual la resina ya casi no es soluble en los disolventes. Se puede usar cualquier método usado convencionalmente por los expertos en la técnica para verificarlo. Por ejemplo, se podrá llevar a cabo la prueba descrita en la solicitud WO 97/23516 página 20. Una resina se considera termoestable en el sentido de la invención en cuanto su nivel de gel, es decir, el porcentaje de su masa residual después de ponerla en disolvente en relación con su masa inicial antes de ponerla en disolvente, es igual o mayor que 75%.

El término "endurecedor" se refiere a un agente de reticulación capaz de reticular una resina termoendurecible. Se trata aquí de un compuesto en general polifuncional, que lleva funciones de tipo anhídrido y/o ácido capaces de reaccionar con funciones reactivas que lleva la resina.

Por "catalizador orgánico no metálico" se entiende un catalizador que comprende al menos átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente otros átomos seleccionados de N, O, S y/o P. Esta definición, por lo tanto, excluye los catalizadores organometálicos así como también las sales metálicas orgánicas, que contienen en particular átomos de cinc, estaño, magnesio, cobalto, calcio, titanio y/o circonio.

Por "catalizador de efecto vitrímero" se entiende un catalizador que facilita las reacciones de intercambio interno dentro de una resina termoestable de modo que la hace deformable.

Este catalizador podrá satisfacer en particular la prueba descrita en la publicación WO2012/101078 en las páginas 14-15.

Cuando se hace referencia a intervalos, las expresiones del tipo "de ... a ..." incluyen los límites del intervalo. Las expresiones del tipo "comprendido entre ... y ..." excluyen los límites del intervalo.

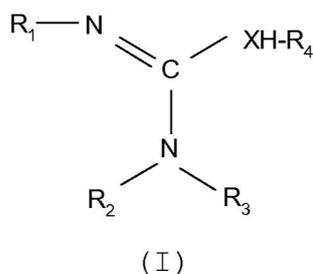
Resumen de la invención

La invención tiene por objeto el uso, para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico, de una composición que

contiene, además de una resina termoendurecible de tipo epoxídica y un endurecedor, al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico con un contenido que va de 0,1 a 10% en moles, con respecto a la cantidad molar de funciones epoxi contenidas en la resina termoendurecible.

5 Según la invención, el endurecedor se selecciona entre los anhídridos de ácido carboxílico que constan de al menos una función -C(O)-O-C(O)-

Según la invención, el catalizador de efecto vitrímico se selecciona entre los compuestos de tipo guanidina que responden a la fórmula (I):



en la que:

10 X indica un átomo de nitrógeno,

R₁ indica un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C₁-C₄,

R₂, R₃ y R₄ indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo acetilo,

15 o R₁ y R₂ forman juntos y con los átomos a los que están unidos, un heterociclo insaturado y/o R₃ y R₄ forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de piezas de aislamiento eléctrico, que comprende

20 a) la preparación en caliente de una composición que contiene una resina termoendurecible de tipo epoxídica, un endurecedor y al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico, a partir de la composición como se ha definido anteriormente,

b) opcionalmente, la puesta en contacto de la composición procedente de la etapa (a) con al menos un elemento eléctricamente conductor,

c) el conformado de la composición procedente de la etapa a)

25 d) la aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina,

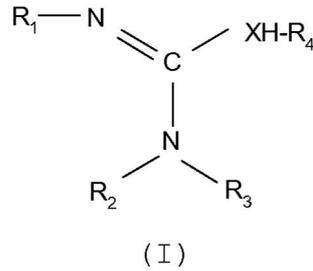
e) el enfriamiento de la resina termoestable.

Tiene también por objeto una pieza de aislamiento eléctrico obtenida siguiendo este procedimiento.

Descripción detallada

30 Como se ha indicado anteriormente, la composición usada según la invención contiene un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico. Se entiende que este catalizador está presente en la composición de la invención, además de catalizadores que ya puedan estar presentes de forma intrínseca en la resina termoendurecible y/o el endurecedor, debido a que su preparación se puede realizar en presencia de catalizadores en pequeña cantidad, o además de catalizadores clásicos de apertura del ciclo epóxido.

35 Como catalizador de efecto vitrímico, se prefieren usar los compuestos de tipo guanidina que responden a la fórmula (I):



en la que:

X indica un átomo de nitrógeno,

5 R_1 indica un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C_1-C_4 ,

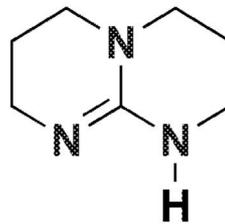
R_2 , R_3 y R_4 indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C_1-C_4 , o un grupo acetilo,

o R_1 y R_2 forman juntos y con los átomos a los que están unidos, un heterociclo insaturado y/o R_3 y R_4 forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado,

10 Se prefiere que R_1 y R_2 formen juntos y con los átomos a los que están unidos, un heterociclo insaturado y que R_3 y R_4 formen juntos y con los átomos a los que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, preferiblemente saturado.

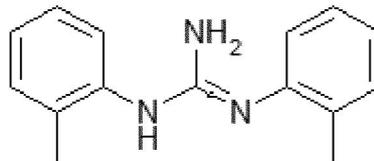
Se prefiere que los grupos alquilo C_1-C_6 o fenilo no estén sustituidos.

Los ejemplos de catalizadores de tipo guanidina que se pueden usar en la presente invención son los siguientes:

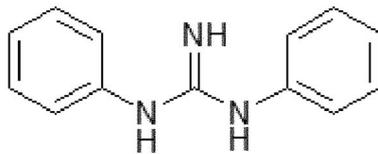


TBD

15



DOTG



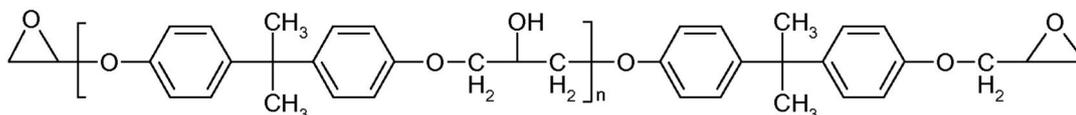
DPG

Preferiblemente, el catalizador de tipo guanidina es el triazabicyclodeceno (TBD).

20 Según una realización de la invención, el catalizador representa de 0,1 a 10% en moles, preferiblemente de 0,1 a menos de 5% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 2% en moles, con respecto a la cantidad molar de las funciones epoxi contenidas en dicha resina termoendurecible.

resinas epoxídicas de glicidilo se preparan por una reacción de condensación de un diol, diácido o diamina con la epíclorhidrina. Las resinas epoxídicas de tipo no glicidilo se forman por peroxidación de dobles enlaces olefínicos de un polímero.

5 Entre los éteres de epoxi glicidilo, el éter de diglicidilo de bisfenol A (DGEBA) representado a continuación es el más habitualmente usado.

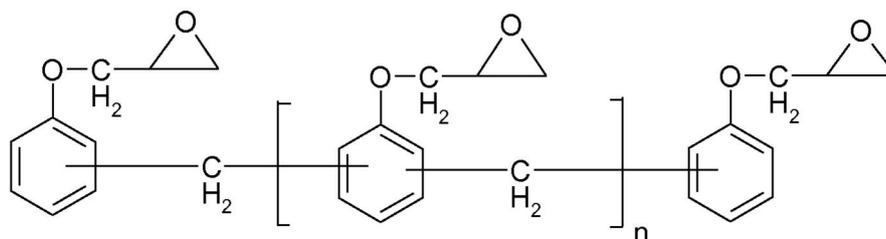


Las resinas a base de DGEBA tienen excelentes propiedades eléctricas, una retracción pequeña, una buena adherencia sobre numerosos metales y una buena resistencia a la humedad, a los choques mecánicos y una buena resistencia térmica.

10 Las propiedades de las resinas de DGEBA dependen del valor del grado de polimerización n, el cual depende él mismo de la estequiometría de la reacción de síntesis. Como regla general, n varía de 0 a 25.

Las resinas epoxídicas de Novolac (cuya fórmula se representa a continuación) son éteres de glicidilo de resinas fenólicas novolac. Se obtienen por reacción del fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una resina fenólica novolac, seguido de una reacción con epíclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio como catalizador.

15

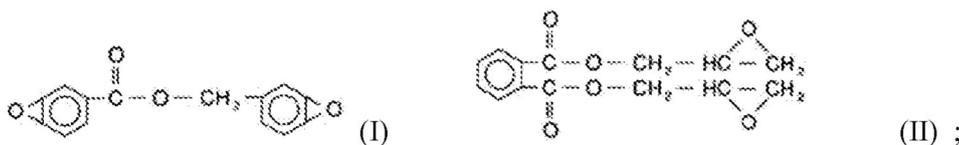


Las resinas epoxídicas Novolac contienen en general varios grupos epóxido. Los múltiples grupos epóxido permiten realizar las resinas termoestables de alta densidad de reticulación. Las resinas epoxídicas Novolac se usan mucho para fabricar materiales para la microelectrónica debido a su resistencia superior a una temperatura elevada, su excelente moldeabilidad, y sus propiedades superiores mecánicas, eléctricas, de resistencia al calor y a la humedad.

20

La resina termoendurecible que se puede usar en la presente invención se puede elegir por ejemplo, entre: las resinas epoxídicas Novolac, bisfenol A-éter de diglicidilo (DGEBA), bisfenol A-éter de diglicidilo hidrogenado, bisfenol F-éter de diglicidilo, tetraglicidilmetilen-dianilina, pentaeritrol-éter de tetraglicidilo, trimetilol-éter de triglicidilo (TMPTGE), tetrabromo-bisfenol A-éter de diglicidilo, o las hidroquinona-éter de diglicidilo, etilenglicol-éter de diglicidilo, propilenglicol-éter de diglicidilo, butilenglicol-éter de diglicidilo, neopentilglicol-éter de diglicidilo, 1,4-butanodiol-éter de diglicidilo, 1,6-hexanodiol-éter de diglicidilo, ciclohexanodimetanol-éter de diglicidilo, polietilenglicol-éter de diglicidilo, polipropilenglicol-éter de diglicidilo, politetrametilenglicol-éter de diglicidilo, resorcinol-éter de diglicidilo, neopentilglicol-éter de diglicidilo, bisfenol A-polietilenglicol-éter de diglicidilo, bisfenol A-polipropilenglicol-éter de diglicidilo, éster de diglicidilo del ácido tereftálico, poli(acrilato de glicidilo), poli(metacrilato de glicidilo), ácidos graso poliinsaturados epoxidados, aceites vegetales epoxidados en particular aceite de soja epoxidado, aceites de pescado epoxidados y limoneno epoxidado; ésteres de glicidilo del ácido versático tales como los comercializados con la denominación CARDURA® E8, E10 o E12 por la empresa Momentive (CARDURA® E10 de CAS 26761-45-5); resinas cicloalifáticas epoxidadas comercializadas con la denominación ARLDITE® CY179, CY184, MY0510 y MY720 por la empresa BASF, resinas CY179 y CY184 que responden respectivamente a las siguientes fórmulas:

35



isocianurato de glicidilo (TGIC); metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de glicidilo alcoxilados; éteres de alquilo C8-C10 y glicidilo, éteres de alquilo C12-C14 y glicidilo, éster de glicidilo del ácido neodecanoico, éter de butilo y glicidilo, éter de cresilo y glicidilo, éter de fenilo y glicidilo, éter de p-nonilfenilo y glicidilo, éter de p-nonilfenilo y glicidilo, éter de p-t-butil-fenilo y glicidilo, éter de 2-etilhexilo y glicidilo, éter de diglicidilo y neopentilglicol, éster de diglicidilo del dímero ácido, éter de ciclohexano-dimetanol y diglicidilo, éter de poliglicidilo del aceite de ricino; y las mezclas de las resinas citadas antes

40

Ventajosamente, se selecciona más en particular entre: DGEBA, bisfenol F-éter de diglicidilo, resinas Novolac, TMPTGE, 1,4-butanodiol-éter de diglicidilo, ARALDITE®CY184 de la fórmula (II) anterior, TGIC, aceite de soja epoxidado y sus mezclas. Más preferiblemente todavía, se trata del DGEBA.

- 5 Según una realización, la composición está constituida por el catalizador de efecto vitrímico, el endurecedor y una resina epoxídica termoendurecible, como se ha definido anteriormente. Según esta realización, el número de moles de catalizador puede variar de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 2%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido del endurecedor. El número de moles de funciones epóxido de la resina puede variar de 50 a 300%, preferiblemente de 100% a 200%, preferiblemente de 125 a 150%, con respecto al número de moles de funciones anhídrido del endurecedor.
- 10 La composición de la invención puede comprender opcionalmente uno o más compuestos adicionales, en la medida en que su presencia no altere las propiedades ventajosas que resultan de la invención. Ejemplos de dichos compuestos adicionales son: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas aislantes, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, madera, vidrio, metales y sus mezclas.
- 15 Ventajosamente, el contenido de resina termoendurecible y de endurecedor varía de 10% a 90% en peso, en particular de 20% a 80% en peso, incluso de 30% a 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, siendo aportado el complemento hasta 100% en peso por el catalizador y opcionalmente por compuestos adicionales elegidos entre los compuestos mencionados antes.
- 20 Entre los polímeros que se pueden usar mezclados con la composición de la invención, se pueden mencionar: elastómeros, termoplásticos, elastómeros termoplásticos, aditivos de impacto.
- Por pigmentos se entiende partículas coloreadas insolubles en la composición de la invención. Como pigmentos que se pueden usar de acuerdo con la invención, se pueden mencionar las ftalocianinas, antraquinonas, quinacridonas, dioxazinas, pigmentos azoicos o cualquier otro pigmento orgánico, pigmentos naturales (garanza, índigo, púrpura, cochinilla, etc.) y las mezclas de los pigmentos.
- 25 Por colorantes se entiende moléculas solubles en la composición de la invención y que tienen la capacidad de absorber una parte de la radiación visible.
- Como ejemplos de cargas aislantes que se pueden incluir en la composición, se pueden mencionar las elegidas entre: óxidos inorgánicos, hidróxidos inorgánicos y oxihidróxidos inorgánicos, tales como sílice, cuarzo, silicatos tales como arcillas, talco y caolín, alúmina u óxido de titanio; carbonato de calcio; nitruros tales como nitruro de silicio, nitruro de boro y nitruro de aluminio; carburos tales como carburo de silicio; triquitos y sus mezclas.
- 30 Estas cargas pueden representar de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y más preferiblemente de 20 a 50% en peso, incluso de 20 a 40% con respecto al peso total de la composición.
- Entre las fibras que se pueden usar en la composición de la invención, se pueden mencionar: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de aramidas, fibras celulósicas y nanocelulósicas o incluso fibras vegetales (lino, cáñamo, sisal, bambú ...) y sus mezclas.
- 35 La presencia, en la composición de la invención, de pigmentos, colorantes o fibras capaces de absorber radiación, o mezclas de los mismos, puede servir para asegurar el calentamiento de un material o de un objeto fabricado a partir de dicha composición, mediante una fuente de radiación tal como un láser.
- 40 Los compuestos adicionales también se pueden elegir entre uno o más de otros catalizadores y/o endurecedores, de cualquier tipo que los expertos en la técnica saben que tienen estas funciones, en la medida en que no alteren las propiedades ventajosas que resultan de la invención. Se denominarán "catalizador adicional" y "endurecedor adicional".
- Según una realización preferida de la invención, la composición descrita aquí también contiene uno o más catalizadores adicionales que son específicos para la apertura del epóxido, tales como:
- 45 - aminas terciarias, opcionalmente bloqueadas, tales como por ejemplo: 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (por ejemplo, comercializado con el nombre de Ancamine), o-(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina (BDMA), 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (DABCO), cloruro de metiltribencilamonio.
- imidazoles, tales como 2-metilimidazol (2-MI), 2-fenilimidazol (2-PI), 2-etil-4-metilimidazol (EMI), 1-propilimidazol, cloruro de 1-etil-3-metilimidazol, 1-(2-hidroxipropil)imidazol.
- 50 - fosfonios: halogenuros de tetraalquilo y alquiltrifenilfosfonio.
- sales de amina de poliácidos, condensados de anilina-formaldehído, N,N-alcanolaminas, boratos de trialcanolaminas, fluoroboratos como la monoetilamina de trifluoruro de boro (BF₃-MEA), fosfinas organosustituidas, sales de monoimidazolina cuaternaria, mercaptanos, polisulfuros.

- y sus mezclas.

Preferiblemente, el catalizador de apertura de epóxido se elige entre: las aminas terciarias, imidazoles y sus mezclas.

5 Las aminas (hetero)aromáticas tales como el 2-metilimidazol y tris(dimetilaminometil)fenol son más particularmente preferidas para usar en esta invención.

Este catalizador adicional de apertura de epóxido se usa ventajosamente en la composición en una proporción de 0,1% a 5% en moles con respecto al número de moles de funciones epóxido que lleva la resina termoendurecible.

10 También se pueden usar uno o más catalizadores adicionales de efecto vitrímico elegidos entre los catalizadores mencionados en las solicitudes WO2011/151584, WO2012/101078 y WO 2012/152859, siempre en la medida en que su presencia no altere las propiedades ventajosas que resultan de la invención.

El catalizador adicional de efecto vitrímico puede estar presente, por ejemplo, en la composición de la invención en una proporción de 0,1 a 10% en peso y preferiblemente de 0,1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

15 Además, el uso de un endurecedor adicional permite obtener, para los materiales fabricados *en fino*, una amplia gama de propiedades mecánicas a temperatura ambiente (por ejemplo, control de la temperatura de transición vítrea y/o del módulo de una resina termoestable).

Como ejemplos de endurecedores adicionales, se pueden mencionar los endurecedores de resina epoxídica, en particular los seleccionados entre aminas, poliamidas, resinas fenólicas, isocianatos, polimercaptanos, diciandiamidas y sus mezclas.

20 En particular, un endurecedor adicional de tipo amina se puede seleccionar entre las aminas primarias o secundarias que tienen al menos una función -NH₂ o dos funciones -NH y de 2 a 40 átomos de carbono. Estas aminas se pueden elegir, por ejemplo, entre aminas alifáticas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dihexilentriamina, cadaverina, putrescina, hexanodiamina, espermina, isoforona diamina, así como aminas aromáticas tales como fenilendiamina, diamino-difenilmetano, diamino-difenilsulfona, metilendisclorodietilanilina, meta-xililendiamina (MXDA) y sus derivados hidrogenados tales como 1,3-bis(aminometilciclohexano) (1,3-BAC); y sus mezclas.

Se puede seleccionar también un endurecedor adicional de tipo amina entre las polieteraminas, por ejemplo JEFFAMINES de Huntsman, opcionalmente en mezclas con otros endurecedores adicionales.

30 Como endurecedores adicionales preferidos se pueden citar la dietilentriamina, trietilentetramina, hexanodiamina y sus mezclas.

35 Según una realización preferida de la invención, la composición descrita aquí contiene además al menos un poliol, en particular un polihidroxicano lineal o ramificado, tal como glicerol, trimetilolpropano o pentaeritrol. También se pueden usar otros tipos de polioles. De hecho, se ha observado que la adición de este compuesto a la mezcla de reacción permitía mejorar más las propiedades vitrímicas del material, es decir, obtener un material capaz de relajar de forma más completa y con mayor rapidez las tensiones después de aplicar una deformación.

Procedimiento de preparación de la composición

Los compuestos de la composición usada según la invención están disponibles en el mercado o son fácilmente sintetizables por los expertos en la técnica a partir de materias primas disponibles en el mercado.

40 Esta composición se puede obtener simplemente poniendo en contacto los compuestos que contiene. Esta puesta en contacto se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que va de 15°C a 130°C, en particular de 50°C a 125°C. La puesta en contacto se puede llevar a cabo con o sin medios de homogeneización.

45 Según una realización particular, el procedimiento comprende una primera etapa en la que el catalizador se introduce previamente en la resina o el endurecedor, preferiblemente en el endurecedor. El catalizador puede estar entonces en forma de dispersión si se trata de un polvo o de una disolución. Esta dispersión o disolución se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o en caliente para obtener las características de viscosidad deseadas.

La composición usada según la invención se puede preparar a partir de un kit que consta de al menos:

- una primera composición que comprende el catalizador solo, o con el endurecedor o la resina termoendurecible;
- opcionalmente una segunda composición que comprende el endurecedor
- opcionalmente una tercera composición que comprende la resina termoendurecible.

50 Las diferentes composiciones se pueden almacenar juntas o por separado. También se pueden almacenar juntas

algunas de las composiciones mientras se mantienen separadas de las otras composiciones.

Las diferentes composiciones se almacenan generalmente a temperatura ambiente.

5 Preferiblemente, cuando la segunda y la tercera composiciones están presentes las dos en el kit, están en un envasado adecuado para evitar que se produzca una reacción de reticulación entre la resina termoendurecible y el endurecedor sin la intervención de un operador.

El envasado puede consistir en un recipiente que consta de dos o incluso tres compartimentos internos que permiten el almacenamiento separado de cada una de las composiciones. Según una variante, el kit puede consistir en un solo y único recipiente que contiene una mezcla de las dos o tres composiciones en cantidades adecuadas. En este último caso, la intervención del operador se limita ventajosamente a un calentamiento.

10 Se puede proporcionar un medio que permita poner en contacto el contenido de los diferentes compartimentos, ventajosamente de manera que se inicie la reticulación en el recipiente.

También es posible proporcionar un kit que consta de varios viales distintos asociados en un mismo envasado y que comprenden cada uno las cantidades adecuadas de cada una de las composiciones para la preparación de la composición de la invención, de modo que se eviten al usuario operaciones de pesaje y/o dosificación.

15 Usos

Según la invención, la composición descrita previamente se usa para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico seleccionadas entre: un aislante eléctrico de componentes eléctricos o electrónicos, en forma moldeada o en forma de matriz, revestimiento, junta o adhesivo, y en particular un adhesivo para placas de conexión impresas, una resina matricial para preimpregnados, o una resina de revestimiento o de encapsulación de transistores, diodos, transformadores o circuitos integrados.

20 Las piezas de aislamiento eléctrico se pueden fabricar por un procedimiento convencional de aplicación de resinas epoxídicas, como por ejemplo moldeo, moldeo por transferencia de resina (RTM), enrollado de filamentos, pultrusión. En estos casos, las piezas obtenidas después se ensamblan en sistemas más complejos de aislantes y/o se ponen en contacto con componentes conductores. Habitualmente para aplicaciones eléctricas, la formulación de vitrímico comprende cargas de tipo sílice, arcilla. También se usa muy a menudo para obtener materiales compuestos basados, por ejemplo, en fibras de vidrio, con uno de los procedimientos mencionados anteriormente.

25 Otro modo para obtener sistemas de aislamiento eléctrico consiste en insertar un sistema eléctrico o electrónico en la formulación termoendurecible de tipo vitrímico, mediante los procedimientos usados convencionalmente para este tipo de operación: moldeo por gravedad, moldeo por inyección a baja presión, revestimiento ("sobremoldeo").

30 El procedimiento de fabricación de estas piezas aislantes comprende entonces las siguientes etapas:

a) la preparación en caliente de una composición que contiene una resina termoendurecible de tipo epoxídico, un endurecedor y al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico, a partir de la composición descrita anteriormente,

35 b) opcionalmente, la puesta en contacto de la composición procedente de la etapa (a) con al menos un elemento conductor eléctrico,

c) el conformado de la composición procedente de la etapa a),

d) la aplicación de una energía que permita el endurecimiento de la resina,

e) el enfriamiento de la resina termoestable.

Esta resina termoestable presenta ventajosamente:

40 - una temperatura de transición vítrea (T_g) comprendida entre 50 y 170°C, preferiblemente entre 70 y 160°C, más preferiblemente entre 100 y 150°C,

- un tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de tensión normalizada igual a 1/e a una temperatura igual a $T_g + 100^\circ\text{C}$ y/o a 200°C, que es inferior a 5000 segundos, preferiblemente inferior a 2000 segundos, más preferiblemente inferior a 1000 segundos,

45 - un porcentaje de tensiones σ relajadas después de 5000 segundos a una temperatura igual a $T_g + 100^\circ\text{C}$ y/o a 200°C, que es de al menos 80%, preferiblemente de al menos 90%, más preferiblemente de al menos 95%, o incluso de 100%,

- un módulo de almacenamiento (G') en la meseta del caucho, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C, mayor que 5 MPa, preferiblemente mayor o igual a 10 MPa, o incluso mayor o igual a 15 MPa.

Estas cantidades se miden siguiendo los protocolos indicados en los ejemplos a continuación. Las características de la resina termoestable están particularmente bien adaptadas a las especificaciones de producto de las piezas de aislamiento eléctrico.

Procedimiento de deformación o de reparación

5 Las resinas termoestables obtenidas como se ha descrito previamente presentan la ventaja de presentar una variación lenta de la viscosidad en un amplio intervalo de temperaturas, lo que hace que el comportamiento de las piezas de aislamiento obtenidas a partir de estas resinas sea comparable al de los vidrios inorgánicos y permite su aplicación a procedimientos de deformación que no son aplicables a los termoestables convencionales.

10 Estas piezas se pueden conformar aplicando tensiones del orden de 1 a 10 MPa sin no obstante hundirse bajo su propio peso.

De la misma manera, estas piezas se pueden deformar a una temperatura superior a la temperatura T_g , y después, en un segundo momento, eliminar las tensiones internas a una temperatura más alta.

La aplicación de calor también puede permitir la reparación de grietas al poner nuevamente en contacto las superficies separadas por efecto de la presión.

15 Debe indicarse que no se observa ninguna despolimerización a altas temperaturas y las piezas de aislamiento de la invención conservan su estructura reticulada. Esta propiedad permite la reparación de piezas que podrían estar agrietadas o incluso fracturadas en al menos dos partes simplemente soldando entre si estas partes. No se necesita ningún molde para mantener la forma de las piezas de la invención durante el procedimiento de reparación a altas temperaturas.

20 Por lo tanto, las piezas de aislamiento descritas antes se pueden deformar siguiendo un procedimiento que comprende la aplicación a las mismas de una tensión mecánica a una temperatura (T) mayor que la temperatura de transición vítrea. El montaje, la soldadura, la reparación y el reciclado constituyen un caso particular de este procedimiento de deformación. Preferiblemente, para permitir la deformación en un tiempo compatible con una aplicación industrial, el procedimiento de deformación comprende aplicar a las piezas de aislamiento de la invención una tensión mecánica a una temperatura (T) mayor que la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoestable que contienen.

30 Habitualmente, dicho procedimiento de deformación va seguido por una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente, opcionalmente con aplicación de al menos una tensión mecánica. Por "tensión mecánica" se entiende en el sentido de la presente invención, la aplicación de una fuerza mecánica, localmente o sobre toda o parte de la pieza, tendiendo esta fuerza mecánica a un conformado o una deformación de la pieza. Entre las tensiones mecánicas que se pueden usar, se pueden mencionar: presión, moldeo, amasado, extrusión, soplado, inyección, estampado, torsión, flexión, tracción y cizallamiento. Puede tratarse, por ejemplo, de una torsión aplicada a la pieza de la invención en forma de cinta. Puede tratarse de una presión aplicada con ayuda de una placa o un molde en una o más caras de una pieza de la invención, estampado de un patrón en una placa o una hoja. También puede tratarse de una presión ejercida en paralelo sobre dos piezas de la invención en contacto entre sí para provocar una soldadura de estas piezas. La tensión mecánica también puede consistir en una multiplicidad de tensiones distintas, de la misma naturaleza o no, aplicadas de forma simultánea o sucesiva a todas o parte de las piezas de la invención, o de manera localizada.

40 Este procedimiento de deformación puede incluir una etapa de mezcla o aglomeración de la pieza de aislamiento de la invención con uno o más componentes adicionales elegidos entre los mencionados anteriormente y en particular: polímeros, pigmentos, colorantes, cargas, plastificantes, fibras largas o cortas, tejidas o no, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes.

45 El aumento de la temperatura en el procedimiento de deformación se puede realizar por cualquier medio conocido como el calentamiento por conducción, convección, inducción, por puntos, infrarrojo, microondas o radiación. Los medios que permiten producir un aumento de temperatura para llevar a cabo los procedimientos de la invención comprenden: un horno, un horno microondas, una resistencia de calentamiento, una llama, una reacción química exotérmica, un rayo láser, una plancha, una pistola de aire caliente, una cubeta de ultrasonidos, un punzón de calentamiento ... El aumento de temperatura puede hacerse para compensar o no y su duración se ajusta al resultado esperado.

50 Aunque la resina no fluye durante la deformación, debido a las reacciones de intercambio interno, al elegir una temperatura, un tiempo de calentamiento y condiciones de enfriamiento adecuadas, la nueva forma puede estar libre de cualquier tensión residual. Por lo tanto, la pieza no se debilita ni se fractura por la aplicación de la tensión mecánica. Y si la pieza deformada se vuelve a calentar más tarde, no volverá a su forma original. De hecho, las reacciones de intercambio interno que se producen a altas temperaturas favorecen una reorganización de los puntos de reticulación de la red de la resina termoestable de forma que se anulan las tensiones mecánicas. Una duración suficiente del calentamiento permite anular por completo estas tensiones mecánicas internas de la pieza que se han producido por la aplicación de la tensión mecánica externa.

Por lo tanto, este método permite obtener formas complejas estables, difíciles o incluso imposibles de obtener por moldeo, a partir de formas elementales más simples. En particular, es muy difícil obtener por moldeo formas resultantes de una torsión. De manera complementaria, la elección de las condiciones de temperatura, la duración del calentamiento bajo tensión y el enfriamiento adecuados permiten transformar una pieza según la invención mientras se controla la persistencia de ciertas tensiones mecánicas internas dentro de esta pieza, después, si la pieza así transformada se vuelve a calentar posteriormente, se puede operar una nueva deformación controlada de esta pieza mediante liberación controlada de tensiones.

Procedimiento de reciclado

La pieza de aislamiento obtenida según la invención también se puede reciclar:

10 - ya sea por tratamiento directo: por ejemplo, una pieza de la invención rota o dañada se repara por un procedimiento de deformación tal como se ha descrito anteriormente y, por lo tanto, puede recuperar su función de uso anterior u otra función;

15 - o la pieza se reduce a partículas por aplicación de una molienda mecánica, y las partículas así obtenidas después se usan en un procedimiento de fabricación de una pieza aislante según la invención. En particular, según este procedimiento, las partículas se someten simultáneamente a un aumento de temperatura y a una tensión mecánica que permiten su transformación en una pieza de aislamiento según la invención.

La tensión mecánica que permite la transformación de las partículas puede comprender, por ejemplo, una compresión en un molde, un amasado y/o una extrusión. Este método permite, en particular aplicando una temperatura suficiente y una tensión mecánica adecuada, moldear piezas nuevas.

20 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Síntesis de una red de epóxido-anhídrido en presencia del 1% de TBD

Se prepararon varias muestras de material vítrmero como se describe a continuación.

25 En un vaso de precipitados se añadieron una resina epoxídica de tipo DGEBA (DER332 de DOW, masa de epóxido equivalente: 174 g/eq) en forma de líquido viscoso, así como TBD (ALDRICH) en una proporción de 1% en moles de catalizador por mol de funciones epóxido. El vaso de precipitados se puso en un baño de aceite controlado por termostato a 100-120°C hasta la disolución del catalizador en la resina para obtener una mezcla homogénea y transparente. Después, se añadió a esta mezcla, fuera del baño, anhídrido metílico tetrahidroftálico (MTHPA) (MW = 166,18 g/mol), después el conjunto se homogeneizó durante unos minutos en el baño antes de verterlo en un molde metálico vacío de 70x140x3 mm ligeramente siliconado. El molde se aseguró mediante una junta de silicona a una placa metálica recubierta con un revestimiento de Teflón, después el conjunto se introdujo en una prensa de calentamiento previamente ajustada a una temperatura de 140°C y se puso al comienzo de la cocción a una presión de 10 bar. La cocción se realizó durante 17 horas.

35 El procedimiento anterior se ha llevado a cabo usando diferentes relaciones molares de las funciones epóxido de la resina a las funciones anhídrido del endurecedor, en concreto:

- una relación de 1/0,5 para la muestra 1a,

- una relación de 1/0,8 para la muestra 1b,

- una relación de 1/1 para la muestra 1c.

Ejemplo 2: Propiedades mecánicas

40 Se evaluaron las propiedades mecánicas de los materiales del Ejemplo 1, así como de un material obtenido de la misma manera que en la muestra 1b, excepto que el TBD se sustituyó por un catalizador de apertura de epóxido en forma de amina terciaria, que se usa convencionalmente para la síntesis de resinas de epóxido-anhídrido, el 1,4-diaza-biciclooctano (DABCO). Esta muestra comparativa se denominará en lo sucesivo "muestra 2".

45 Precisamente, las muestras de estos materiales se sometieron primero a un análisis mecánico dinámico (DMA). Para hacer esto, se fijó una barra de dimensiones 10x30x3 mm entre dos pinzas y se trabajó en torsión rectangular (deformación impuesta de 0,05%) en un aparato RDA3 de RHEOMETRIC SCIENTIFIC, con una frecuencia de 1 Hz, realizando un barrido de temperatura de 25 a 250°C con una rampa de temperatura de 3°C/min. El valor de T_{α} se determinó en la punta del pico de la curva de $\tan\delta$, y en lo sucesivo se considera como la T_g de la muestra, mientras que el módulo de conservación G' se determinó en la meseta de caucho a 200°C.

50 De este modo se obtuvieron los valores indicados en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Muestra	1a	1b	1c	2 (comp)
Tg (°C)	130	148	148	110
G' (MPa)	15	14	15	7

5 Otra muestra de cada uno de estos materiales se sometió además a un experimento que consistía en someter una probeta de 40x20x2 mm a una deformación bajo una corriente de nitrógeno, en flexión de 3 puntos, usando un aparato Metravib del tipo DMA50N, después de que la muestra se haya llevado a una temperatura igual a Tg + 100°C o a 200°C, y se haya estabilizado durante 5 minutos a esta temperatura. La evolución de las tensiones inducidas en el material para mantener la deformación constante se vigila durante 5000 segundos y se mide mediante un sensor. A continuación, la muestra se somete a una fuerza igual a cero y se mide la deformación (recuperación) de la muestra durante 5000 segundos adicionales. Cuando el material retiene la deformación a la que se ha sometido, se considera que todas las tensiones se han relajado. Se dibuja entonces la tensión normalizada (σ/σ_0) en función del tiempo y para cada ensayo se obtiene el tiempo de relajación τ necesario para obtener un valor de tensión normalizado igual a 1/e, así como el porcentaje de tensiones relajadas a los 5000 segundos, denominado en lo sucesivo σ_{5000s} .

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2 a continuación.

15 Tabla 2

Muestra	1a	1b	1c	2 (comp)
τ (s)	345	1015	1655	> 5000
$\sigma_{5000 s}$ (%)	96	100	100	28

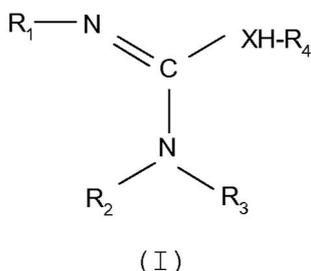
20 Como puede verse en esta tabla, la composición según la invención permite obtener materiales capaces de relajar sus tensiones de una manera completa y rápida, a diferencia del material comparativo obtenido sin catalizador de efecto vitrímico. Se deduce que solo los materiales obtenidos según la invención presentan propiedades de vitrímicos que les permiten ser reparados por simple calentamiento.

Ejemplo 3 : estabilidad térmica

25 Se evaluó la estabilidad térmica del material 1a del Ejemplo 1. La medición se llevó a cabo mediante ATG en un aparato Perkin Elmer de tipo TGA7, realizando un barrido de temperaturas de 25°C a 500°C a lo largo de una rampa de 10°C/min. La temperatura que conducía a una pérdida de material de 1% era de 305°C. Además, la pérdida de material después de 1 h a 250°C ascendía a solo 1,5%. Estos resultados reflejan el buen comportamiento térmico de los materiales según la invención a las temperaturas de reparación y reciclado.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que contiene, además de una resina termoendurecible de tipo epoxídico y un endurecedor seleccionado entre los anhídridos de ácido carboxílico que constan de al menos una función -C(O)-O-C(O)-, al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico con un contenido que va de 0,1 a 10% en moles, con respecto a la cantidad molar de funciones epóxido contenidas en la resina termoendurecible, seleccionándose dicho catalizador entre los compuestos de tipo guanidina que responden a la fórmula (I):



en la que:

X indica un átomo de nitrógeno,

- 10 R_1 indica un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C_1-C_4 ,

R_2 , R_3 y R_4 indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo fenilo que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo C_1-C_4 , o un grupo acetilo,

- 15 o R_1 y R_2 forman juntos y con los átomos a los que están unidos, un heterociclo insaturado y/o R_3 y R_4 forman juntos y con los átomos a los que están unidos un heterociclo saturado o insaturado;

para la fabricación de piezas de aislamiento eléctrico seleccionadas entre: un aislante eléctrico de componentes eléctricos o electrónicos, en forma moldeada o en forma de matriz, de revestimiento, sello o adhesivo, y en particular un adhesivo para placas de conexión impresas, una resina matricial para preimpregnados, o una resina de revestimiento o de encapsulación de transistores, diodos, transformadores o circuitos integrados.

- 20 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la resina termoendurecible es un éter de diglicidilo de bisfenol A (DGEBA).

- 25 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el endurecedor se selecciona entre los anhídridos cíclicos, como el anhídrido ftálico, anhídrido náutico o metilnádico, anhídrido dodecenilsuccínico (DDSA), anhídrido glutárico; anhídridos aromáticos parcial o totalmente hidrogenados como el anhídrido tetrahydroftálico o metiltetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico o metilhexahydroftálico; anhídridos tales como el anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, aducto de anhídrido trimelítico y etilenglicol, anhídrido cloréndico, anhídrido tetraclorofthálico y dianhídrido piromelítico (PMDA), dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, polianhídridos de ácidos alifáticos tales como el polianhídrido poliazelaico, polianhídrido polisebácico y sus mezclas.

- 30 4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de efecto vitrímico se selecciona entre los compuestos triazobicyclodeceno (TBD), diortotoluidinaguanidina (DOTG) o 1,3-difenilguanidina (DPG), preferiblemente el catalizador es el triazobicyclodeceno (TBD).

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador representa de 0,1 a menos de 5% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 2% en moles, con respecto a la cantidad molar de funciones epóxido contenidas en dicha resina termoendurecible.

- 35 6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición contiene además al menos una carga seleccionada entre: óxidos inorgánicos, hidróxidos inorgánicos y oxihidróxidos inorgánicos, tales como sílice, cuarzo, silicatos tales como arcillas, talco y caolín, alúmina u óxido de titanio; carbonato de calcio; nitruros tales como nitruro de silicio, nitruro de boro y nitruro de aluminio; carburos tales como carburo de silicio, triquitos; y sus mezclas.

- 40 7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que las cargas representan de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y más preferiblemente de 20 a 50% en peso, con respecto al peso total de la composición.

8. Procedimiento de fabricación de piezas de aislamiento eléctrico, que comprende:

- a) la preparación en caliente de una composición que contiene una resina termoendurecible de tipo epoxídica, un

endurecedor y al menos un catalizador orgánico no metálico de efecto vitrímico, a partir de la composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

b) opcionalmente, la puesta en contacto de la composición procedente de la etapa (a) con al menos un elemento eléctricamente conductor,

5 c) el conformado de la composición procedente de la etapa a),

d) la aplicación de una energía que permite el endurecimiento de la resina,

e) el enfriamiento de la resina termoestable.

9. Pieza de aislamiento eléctrico obtenida siguiendo el procedimiento según la reivindicación 8.