

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 228**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C08G 59/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2017 E 17190925 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3296340**

54 Título: **Formulación de resina epoxi curable, procedimiento de fabricación de un material a partir de dicha formulación y usos de los mismos**

30 Prioridad:

16.09.2016 FR 1658684

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

03.04.2020

73 Titular/es:

**SCHNEIDER ELECTRIC INDUSTRIES SAS (33.3%)
35, rue Joseph Monier
92500 Rueil-Malmaison, FR;
UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**COQUERET, XAVIER;
RANOUX, GUILLAUME;
MHANNA, ALI;
HASSANZADEH, MEHRDAD y
OHL, BRIGITTE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 752 228 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

Formulación de resina epoxi curable, procedimiento de fabricación de un material a partir de dicha formulación y usos de los mismos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una formulación de resina curable.

10 La invención se refiere más particularmente a una formulación de resina epoxi curable adecuada para producir, después del curado, un material dotado de propiedades mecánicas, dieléctricas y de resistencia química particularmente eficientes.

15 La invención también se refiere a un material obtenido por curado de dicha formulación de resina epoxi curable.

También se refiere a un procedimiento de fabricación de un material a partir de esta formulación de resina curable.

20 La invención, por último, se refiere a los usos de la formulación de resina curable, así como del material mencionados anteriormente, en particular en un dispositivo de baja, media o alta tensión y, en particular, en un interruptor.

Estado de la técnica

25 Las resinas curables están generalmente constituidas por polímeros de baja masa molecular que, por una reacción química irreversible, producen compuestos macromoleculares tridimensionales que son infusibles e insolubles.

30 Entre las resinas curables, las llamadas "resinas epoxi" están ampliamente representadas porque permiten obtener materiales curados que encuentran una gran cantidad de aplicaciones en muchos campos, en particular, en la industria aeronáutica y automovilística, en la industria eléctrica de baja, media o alta tensión, en la electrónica, en deportes, en herramientas, en laminados y compuestos, o incluso en revestimientos.

35 Las resinas curables se obtienen, de manera convencional, a partir de formulaciones que comprenden al menos un precursor de esta resina curable y un agente de reticulación, también denominado endurecedor. Por aplicación de energía térmica y/o de radiaciones ionizantes, la resina curable se reticula para formar una red tridimensional, estable e infusible.

40 Los precursores de las resinas epoxi están constituidos, normalmente, por polímeros de baja masa molecular, también llamados "prepolímeros", que comprenden al menos un grupo epóxido, es decir, uno o más grupos epóxido. Estos prepolímeros también pueden comprender al menos un grupo hidroxilo, es decir uno o más grupos hidroxilo.

Como se indicó anteriormente, la polimerización de la resina curable para formar una red tridimensional y, por lo tanto, el material curado, es proporcionada por un agente de reticulación al que se le puede añadir un acelerador, que permite desencadenar y acelerar la reacción de polimerización, así como uno o más aditivos, tales como cargas.

45 Entre los agentes de reticulación empleados hasta la fecha, se pueden mencionar las poliaminas alifáticas, las poliamidas aromáticas, las poliaminoamidas, así como los anhídridos de ácido, especificándose que los anhídridos de ácido son, con mucho, los agentes de reticulación más empleados para la obtención de materiales curados destinados a la industria eléctrica de baja, media o alta tensión.

50 Sin embargo, la utilización de anhídridos de ácido para la obtención de materiales curados a partir de resinas curables, en particular de resinas epoxi, es objeto de un estrecho seguimiento por parte de la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA). En efecto, ciertos anhídridos de ácido, tales como el anhídrido hexahidroftálico (HHPA) y el anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA), ya están incluidos en la lista de sustancias clasificadas como extremadamente preocupantes (en inglés, *Substances of Very High Concern*, abreviado como SVHC) y en una lista de llamadas "sustancias candidatas". Estos anhídridos HHPA y MHHPA van a ser incorporados próximamente al Anexo XIV del reglamento REACH y, en consecuencia, estarán sujetos a un procedimiento de autorización para su uso. Es probable que otros anhídridos de ácido, en particular el anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), se incluyan pronto esta lista de las llamadas sustancias "candidatas" y, a medio plazo, en el Anexo XIV.

60 Aunque el calendario relativo a su inclusión en la lista de sustancias llamadas "candidatas" es diferente, estos anhídridos de ácido HHPA, MHHPA y MTHPA, conocidos como sensibilizantes respiratorios, presentan niveles de peligro similares.

65 Por lo tanto, existe una clara necesidad de encontrar una alternativa a las formulaciones de resinas curables que utilizan anhídridos de ácido como agentes de reticulación, alternativa que permita cumplir con los requisitos de este reglamento REACH. El documento EP0257435 divulga una composición que comprende una resina epoxi y un

complejo de trifluoruro de boro-amina.

El objetivo de la invención es, por lo tanto, proporcionar una formulación de resina curable que, después de la polimerización, permita obtener materiales curados dotados de propiedades mecánicas, dieléctricas y de resistencia química al menos comparables a las de los materiales curados obtenidos con la utilización de agentes de reticulación usados actualmente y, en particular, anhídridos de ácido, pero en condiciones más favorables de seguridad humana y ambiental.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de un material curado a partir de dicha formulación, procedimiento que pueda ser fácilmente implementado en los equipos y con las herramientas de las instalaciones industriales actualmente utilizadas para la fabricación de resinas epoxi, en particular aquellas que utilizan anhídridos de ácido como agentes de reticulación.

Exposición de la invención

Estos y otros objetivos se logran, en primer lugar, mediante una formulación de resina curable del tipo mencionado anteriormente, es decir, mediante una formulación resultante de la puesta en contacto de una composición que comprende al menos un precursor P de la resina curable, comprendiendo este precursor P al menos un grupo epóxido y, cuando sea apropiado, al menos un grupo hidroxilo, con un iniciador R y un acelerador A.

De acuerdo con la invención, el iniciador R se selecciona de entre el grupo constituido por un complejo de trifluoruro de boro-amina y tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio, y el acelerador A es un peróxido orgánico.

La selección de estos iniciador R y acelerador A particulares, tal como se han definido anteriormente, permite obtener una formulación de resina curable cuyas condiciones de procesamiento se pueden adaptar muy fácilmente, como se verá a continuación.

Además, la formulación de resina curable de acuerdo con la invención presenta la innegable ventaja de permitir la sustitución de anhídridos de ácido por compuestos de reemplazo más seguros para la salud humana y el medio ambiente y, por lo tanto, de cumplir uno de los objetivos del reglamento REACH. En efecto, y al contrario que los anhídridos de ácido tales como HHPA, MHHPA y MTHPA, que son sensibilizantes respiratorios, ni el iniciador R ni el acelerador A presentan este tipo de peligro.

Como se indicó anteriormente, la formulación de resina curable de acuerdo con la invención resulta de la puesta en contacto de una composición que comprende al menos un precursor P de la resina curable con un iniciador R y un acelerador A.

La composición que se pone en contacto con el iniciador R y el acelerador A puede comprender solo un precursor P, pero también puede comprender una mezcla de dos, tres o más precursores P.

Si la composición comprende uno o más precursores P, este precursor o estos precursores P comprenden cada uno al menos un grupo epóxido.

Dado que se cumple esta condición de presencia de al menos un grupo epóxido, la selección de este precursor o estos precursores P no está específicamente limitada.

De este modo, la formulación de acuerdo con la invención puede utilizar en particular precursores P idénticos o similares a los que se utilizan actualmente con los agentes de reticulación convencionales que son las poliaminas alifáticas, las poliamidas aromáticas, las poliaminoamidas y, obviamente, los anhídridos de ácido.

Este precursor o todos o parte de estos precursores P también pueden comprender, además del grupo o grupos epóxido, uno o más grupos hidroxilo.

Este precursor o estos precursores P pueden ser, en su totalidad o en parte, de origen fósil o de origen biológico o renovables.

La composición de la formulación de acuerdo con la invención puede estar constituida solo por un único precursor P de origen fósil o por una mezcla de dos, tres o más precursores P de origen fósil.

Del mismo modo, la composición de la formulación de acuerdo con la invención puede estar constituida solo por un único precursor P de origen biológico o por una mezcla de dos, tres o más precursores P de origen biológico.

La composición de la formulación de acuerdo con la invención también puede comprender uno o más precursores P de origen fósil mezclados con uno o más precursores P de origen biológico.

Este precursor o estos precursores P pueden prepararse, en particular, de acuerdo con las siguientes vías diferentes:

- (1) por reacción de epiclorhidrina con polioles, tales como alcoholes alifáticos o polifenoles, o con ácidos carboxílicos. En el primer caso, el precursor P se presenta en forma de un éter glicidílico, mientras que, en el segundo caso, el precursor P se presenta en forma de un éster glicidílico;
- (2) por oxidación de dobles enlaces de un compuesto con un agente oxidante, tal como ácido peracético o ácido perbenzoico; o
- (3) por la combinación de los dos tipos de reacciones mencionados anteriormente.

De este modo, de acuerdo con una realización particular de la invención según la vía (1), el precursor o los precursores P pueden estar formados por:

- resinas epoxi obtenidas por reacción de epiclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F, que conducen, respectivamente a la resina de diglicidiléter de bisfenol A (denominada DGEBA) y a la resina de diglicidiléter de bisfenol F (denominada DGEBF); o
- resinas epoxi obtenidas por reacción de epiclorhidrina con fenol-novolaca o cresol-novolaca, que conducen, respectivamente, a una resina epoxi fenol-novolaca (denominada EPN) y una resina epoxi cresol-novolaca (denominada ECN).

Históricamente de origen fósil, la epiclorhidrina y el bisfenol A ahora pueden ser de origen biológico.

A modo de ejemplos de precursores P obtenidos según la vía (2), se pueden mencionar resinas de polibutadieno epoxidado con grupos hidroxilo terminales tales como las comercializadas por la sociedad Cray Valley con los nombres Poly bd® 600E y Poly bd® 605E.

A modo de ejemplo de precursor P obtenido según la vía (3), puede citarse la resina de diglicidil-4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilato.

Además de las resinas anteriormente mencionadas, el precursor o los precursores P pueden estar formados por:

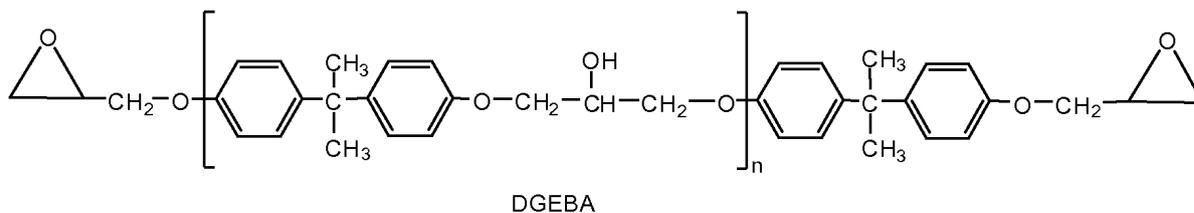
- resinas epoxi cicloalifáticas tales como las comercializadas por la sociedad Huntsman con los nombres Araldite® CY 179 y Araldite® CY 184;
- resinas epoxi de polioxialquilenglicol; o
- resinas epoxi de silicona.

En resumen, en una versión ventajosa, en la composición de la formulación de acuerdo con la invención, cada precursor P puede seleccionarse de entre el grupo constituido por una resina de diglicidiléter de bisfenol A, una resina de diglicidiléter de bisfenol F, una resina epoxi fenol-novolaca, una resina epoxi cresol-novolaca, una resina epoxi cicloalifática, una resina epoxi de polioxialquilenglicol, una resina epoxi de silicona, un aceite vegetal epoxidado, un poliol epoxidado y un polifenol epoxidado.

A continuación, se detallan los tres últimos compuestos epoxidados, de origen biológico.

En una versión preferida, la composición de la formulación de acuerdo con la invención comprende una resina de diglicidiléter de bisfenol A, denominada DGEBA, pudiendo esta resina estar sola o mezclada con uno o más precursores P.

Cabe recordar que la resina DGEBA resulta de la reacción de epiclorhidrina con bisfenol A, en presencia de hidróxido de sodio, y corresponde a la siguiente fórmula:



En una versión aún más preferida, la composición de la formulación de acuerdo con la invención comprende una resina DGEBA en la que $0 < n < 1$, presentándose esta resina en una forma líquida que favorece el contacto del precursor DGEBA con el iniciador R y el acelerador A.

Entre estas resinas DGEBA que están en forma líquida, puede mencionarse, en particular, la resina DGEBA

comercializada por la sociedad Dow Chemical con el nombre D.E.R.™ 330.

Cuando son de origen biológico (renovable), este precursor o estos precursores P pueden obtenerse en particular a partir de:

- 5
- aceites vegetales tales como el aceite de ricino, el aceite de linaza o el aceite de soja,
 - sacarosas, almidón, isosorbida, sustancias furánicas, taninos, ligninas, polifenoles, vainillina, resveratrol, cardanol o curcumina,
 - polioles o polifenoles de base biológica,

10 pudiendo estar epoxidados estos aceites vegetales, mezclas, polioles y otros polifenoles por:

- 15
- reactivos que permiten la introducción de uno o más grupos epóxido,
 - análogos de epóxidos de tipo oxetano que son heterociclos oxigenados de 4 eslabones, o
 - diluyentes reactivos epoxi tales como fenilglicidil éter, monoepóxido de limoneno y diepóxido de limoneno.

20 Los precursores P de origen biológico obtenidos a partir de polifenoles se describen, por ejemplo, en la publicación de H. Nouailhas y col. ("*Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glycidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin*" Journal of Polymer Science Parte A: Polymer Chemistry, 2011, 49, 2261-2270), citada con la referencia [1] al final de la presente descripción

25 En una versión preferida, la composición de la formulación de acuerdo con la invención comprende un aceite de soja epoxidado (en inglés, *Epoxidised Soja Oil*, abreviado como ESO), pudiendo ser este aceite de soja epoxidado el único precursor P de la composición o bien pudiendo estar mezclado con uno o más precursores P.

A título de ejemplos de aceites de soja epoxidados, se puede mencionar el comercializado por la sociedad Arkema con el nombre Vikoflex® 7170 o el comercializado por la sociedad Dixie Chemical Company con el acrónimo MAESO de "*Maleinated Acrylated Epoxidized Soybean Oil*".

30 Cuando se emplea mezclado con uno o más precursores P, el aceite de soja epoxidado no solo permite diluir la composición de la formulación de acuerdo con la invención, sino también reducir la temperatura de transición vítrea (Tg) de la formulación.

35 En una versión preferida, la composición de la formulación de acuerdo con la invención comprende una resina DGEBA mezclada con un aceite de soja epoxidado.

40 En una versión ventajosa de la invención, el precursor o los precursores P están presentes en una proporción másica que varía de 29,5 % a 99,9 %, de manera ventajosa de 28 % a 70 % y, preferiblemente, de 26 % a 36 %, con respecto a la masa total de la formulación.

Para la obtención de la formulación de resina curable de acuerdo con la invención, la composición, que se acaba de describir y que comprende al menos un precursor P de la resina curable, se pone en contacto con un iniciador R y un acelerador A.

45 Nada impide prever la puesta en contacto de la composición anterior con dos, tres o más, iniciadores R y/o aceleradores A.

50 Sin embargo, en una variante más particularmente preferida de la formulación de acuerdo con la invención, esta puesta en contacto de la composición que comprende uno o más precursores P se realiza con un único iniciador R y un único acelerador A.

El papel del iniciador R es desencadenar (iniciar) la polimerización catiónica de reticulación que se produce en los grupos epóxido del precursor o de los precursores P.

55 Como se indicó anteriormente, este iniciador R se selecciona de entre el grupo constituido por un complejo de trifluoruro de boro-amina y tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio, presentando estos compuestos una toxicidad más baja que los agentes de reticulación empleados hasta la fecha, tales como los anhídridos de ácido.

60 Cuando el iniciador R es un complejo de trifluoruro de boro-amina, se puede seleccionar, en particular, de entre el complejo de trifluoruro de boro-metilamina y el complejo de trifluoruro de boro-etilamina.

65 En una versión más particularmente ventajosa de la invención, el iniciador R es tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio. Esta sal de yodonio, que comprende un anión débilmente nucleófilo, en este caso tetrakis(pentafluorofenil)borato, es de interés en términos de reactividad y también presenta la ventaja de no formar parte de la lista de sustancias calificadas como sustancias extremadamente preocupantes (SVHC).

El tetrakis (pentafluorofenil)borato de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio está especialmente disponible de la sociedad BlueStar Silicones con el nombre Bluesil™ PI 2074.

5 En una versión ventajosa de la invención, el iniciador R está presente en una proporción másica que oscila de 0,01 % a 1 %, de manera ventajosa de 0,05 % a 0,5 % y, preferiblemente, de 0,1 % a 0,3 %, con respecto a la masa total de la formulación.

10 El acelerador A es, por su parte, un peróxido orgánico. Tal compuesto permite actuar sobre la reactividad, así como sobre el progreso de la reacción de polimerización.

15 En una versión ventajosa de la invención, el acelerador A es peróxido de dicumilo o peroxibenzoato de terc-butilo, siendo este último peróxido orgánico comercializado, en particular, por la sociedad Arkema con la referencia Luperox® P.

En una versión ventajosa de la invención, el acelerador A está presente en una proporción másica que oscila de 0,01 % a 1 %, de manera ventajosa de 0,05 % a 0,5 % y, preferiblemente, de 0,1 % a 0,3 %, con respecto a la masa total de la formulación.

20 En una versión más particularmente ventajosa de la invención, el conjunto formado por el iniciador R y el acelerador A está presente en una proporción másica que oscila de 0,02 % a 2 %, de manera ventajosa de 0,1 % al 1 % y, preferiblemente, de 0,2 % a 0,50 %, con respecto a la masa total de la formulación.

25 En una variante, la formulación de resina curable de acuerdo con la invención puede, además, comprender al menos un aditivo F.

La formulación de resina curable de acuerdo con la invención puede comprender solo un único aditivo F, pero también puede comprender una mezcla de dos, tres o más aditivos F.

30 Este aditivo o estos aditivos F pueden estar presentes en la composición que comprende el precursor o los precursores P de la resina curable o, por el contrario, ser puestos en contacto con esta composición.

35 El aditivo o los aditivos F se seleccionan, de manera ventajosa, de entre el grupo constituido por cargas, colorantes, pigmentos, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, plastificantes, diluyentes reactivos y solventes.

En una versión particular de la invención, las cargas son cargas minerales.

40 Estas cargas pueden se pueden presentar en forma de fibras y pueden ser, en particular, fibras de vidrio, fibras de basalto o fibras de wollastonita.

Estas cargas también se pueden presentar en forma de partículas, tales como partículas de óxidos metálicos (alúmina, alúmina hidratada, sílice), carbonato de calcio (creta), silicatos o polvo de vidrio.

45 En particular, cuando la carga está constituida por una sílice, se puede usar una sílice silanizada, una sílice cristalina molida o una sílice amorfa, sin peligro cancerígeno.

50 A título de ejemplos de sílice cristalina molida, es posible utilizar sílices molidas, también denominadas harinas de sílice, que son comercializadas, en particular, por la sociedad Sibelco, por ejemplo, la sílice molida con referencia E6.

55 En una versión ventajosa, cuando la formulación de acuerdo con la invención comprende uno o más aditivos F y, en particular, cargas, este aditivo o estos aditivos F están presentes en una proporción másica de hasta 70 %, estando esta proporción másica comprendida, de manera ventajosa, entre 55 % y 68 % y, preferiblemente, entre 59 % y 63 %, con respecto a la masa total de la formulación.

En una versión más particularmente preferida, la formulación de resina curable de acuerdo con la invención comprende las siguientes proporciones másicas, con respecto a la masa total de la formulación:

- 60
- de 29,5 % a 99,9 % del precursor o de los precursores P,
 - de 0,1 % a 0,5 % del conjunto formado por el iniciador R y el acelerador A, y
 - de 0 % a 70 % del aditivo o de los aditivos F.

65 La presente invención se refiere, en segundo lugar, a un material.

De acuerdo con la invención, este material se obtiene mediante el curado de una formulación de resina curable tal

como se definió anteriormente, pudiendo las características ventajosas de esta formulación tomarse solas o en combinación.

El material de acuerdo con la invención se caracteriza por propiedades mecánicas, dieléctricas y de resistencia química al menos comparables a las de los materiales curados obtenidos con la utilización de agentes de reticulación usados actualmente, tales como anhídridos de ácido.

La presente invención se refiere, en tercer lugar, a un procedimiento de fabricación de un material a partir de una formulación de resina curable.

De acuerdo con la invención, este procedimiento comprende sucesivamente y en este orden:

(a) la puesta en contacto de una composición que comprende al menos un precursor P de la resina curable, comprendiendo este precursor P al menos un grupo epóxido y, cuando sea apropiado, al menos un grupo hidroxilo, con

- un iniciador R y un acelerador A, siendo el iniciador R seleccionado de entre el grupo constituido por un complejo de trifluoruro de boro-amina y tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio, y siendo el acelerador A un peróxido orgánico, y, de manera opcional,
- al menos un aditivo F seleccionado de entre el grupo constituido por cargas, colorantes, pigmentos, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, plastificantes, diluyentes reactivos y solventes,

(b) la conformación de la formulación obtenida al final de la etapa (a), y

(c) la aplicación de una energía a la formulación conformada en la etapa (b), mediante la cual el material se obtiene por polimerización de la resina curable.

Las características descritas anteriormente en relación con la formulación de resina curable y, en particular, las características relativas a los precursores P, al iniciador R, al acelerador A y, cuando sea apropiado, a los aditivos F, obviamente, son aplicables al presente procedimiento de fabricación del material obtenido a partir de esta misma formulación.

La etapa (a) de puesta en contacto de la composición, que comprende el precursor o los precursores P de la resina curable, con el iniciador R, el acelerador A y, cuando sea apropiado, el aditivo o los aditivos F, comprende, obviamente, la mezcla y/o el amasado de estos diferentes compuestos P, R, A y, eventualmente F, para la obtención de la formulación, siendo esta formulación lo más homogénea posible.

Debe entenderse que la etapa (b) de conformación de la formulación comprende la deposición de la formulación obtenida de la etapa (a) en la cavidad de un molde, determinando esta cavidad la forma final del material.

Esta etapa (b) de conformación puede, por ejemplo, llevarse a cabo mediante la utilización de una técnica de colada convencional, por gravitación al vacío o mediante un procedimiento automatizado de gelificación a presión designado por el acrónimo GPA.

La aplicación de una energía en la etapa (c) permite, en particular, iniciar la reacción de polimerización de la formulación de acuerdo con la invención.

En una versión ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, la energía aplicada durante la etapa (c) puede ser una energía térmica.

Esta energía térmica se puede aplicar sola o bien se puede combinar con radiaciones ionizantes, tales como un haz de electrones.

La invención se refiere, en cuarto lugar, a los usos de la formulación de resina curable y del material tal como se han definido anteriormente, pudiendo las características ventajosas de esta formulación y este material tomarse solas o en combinación.

La formulación de resina curable de acuerdo con la invención se puede usar, en particular, para fabricar un material destinado a la industria aeronáutica y automovilística, a la industria eléctrica, ya sea de baja, media o alta tensión, a la electrónica, a deportes, herramientas, laminados y compuestos, o incluso a revestimientos.

En una versión ventajosa de la invención, la formulación de resina curable puede usarse para fabricar un material aislante, en particular un material aislante de un dispositivo de conmutación, ya sea de baja tensión, media tensión o alta tensión.

En lo que precede y en lo sucesivo, las expresiones "baja tensión", "media tensión" y "alta tensión" se usan en sus

aceptaciones habituales, a saber:

- la expresión "baja tensión" significa una tensión que es estrictamente inferior a 1 kV en corriente alterna y a 1,5 kV en corriente continua;
 - 5 - la expresión "media tensión" significa una tensión que es superior o igual a 1 kV en corriente alterna y a 1,5 kV en corriente continua, pero inferior o igual a 52 kV en corriente alterna y 75 kV en corriente continua, y
 - la expresión "alta tensión" se refiere a una tensión que es estrictamente superior a 52 kV en corriente alterna y 75 kV en corriente continua.
- 10 En una versión preferida de la invención, este dispositivo de conmutación se selecciona de entre un interruptor, un disyuntor, una combinación interruptor-fusibles, un seccionador, un seccionador de puesta a tierra y un contactor.

Del mismo modo, el material de acuerdo con la invención puede usarse en la industria aeronáutica y automovilística, en la industria eléctrica, ya sea de baja, media o alta tensión, en electrónica, en deportes, en herramientas, en laminados y compuestos, o incluso en revestimientos.

En una versión ventajosa de la invención, este material puede ser utilizado como material de aislamiento eléctrico en un dispositivo de conmutación, de baja, media o alta tensión, pudiendo ser este dispositivo de conmutación, de manera ventajosa, un interruptor, un disyuntor, una combinación interruptor-fusibles, un seccionador, un seccionador de puesta a tierra y un contactor.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la siguiente descripción adicional, que se refiere a ejemplos de preparación de formulaciones de resina curable de acuerdo con la invención y de referencia, a la obtención de materiales correspondientes por polimerización de la resina curable, así como a la evaluación de ciertas propiedades dieléctricas de estos materiales.

Exposición detallada de realizaciones particulares

Productos de partida

30 * Los compuestos usados para la preparación de la formulación de resina curable de acuerdo con la invención, denominada F_i, con sus respectivas proporciones másicas, son los siguientes:

- 33 % de un primer precursor, denominado P1, formado por la resina DGEBA comercializada por la sociedad Dow Chemical con el nombre D.E.R.™ 330,
- 35 - 6,625 % de un segundo precursor, denominado P2, formado por un aceite de soja epoxidado ESO comercializado por la sociedad Arkema con el nombre Vikoflex® 7170,
- 0,25 % de un iniciador R formado por tetrakis(pentafluorofenil)borato de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio, comercializado por la sociedad BlueStar Silicones con el nombre Bluesil™ PI 2074,
- 40 - 0,125 % de un acelerador A formado por peroxibenzoato de terc-butilo comercializado por la sociedad Arkema con la referencia Luperox® P, y
- 60 % de un aditivo F constituido por la sílice cristalina molida comercializada por la sociedad Sibelco con la referencia Sílice molida E6.

45 * Los compuestos usados para la preparación de la formulación de resina curable de referencia, denominada FR, con sus respectivas proporciones másicas, son los siguientes:

- 22,2 % de un precursor P formado por la resina DGEBA comercializada por la sociedad Huntsman con el nombre Araldite® CY 225,
- 50 - 17,8 % de un agente de reticulación formado por un anhídrido de ácido, en este caso anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), comercializado por la sociedad Huntsman con el nombre de Aradur® HY 925,
- y
- 60 % del aditivo F (sílice molida E6).

Preparación de formulaciones de resina curable de acuerdo con la invención y de referencia

* En un recipiente colocado en una amasadora, se introducen el primer precursor P1 (resina DGEBA, D.E.R.™ 330) y el segundo precursor P2 (aceite ESO, Vikoflex® 7170). A la composición así obtenida, se añaden, siempre bajo agitación, el iniciador R (sal de yodonio, Bluesil™ PI 2074) y el acelerador A (peróxido orgánico, Luperox® P).

La formulación así formada en el recipiente se somete a una temperatura de 60 °C bajo un vacío de 5 mmHg y luego se mantiene, a esta misma temperatura de 60 °C y bajo este mismo vacío de 5 mmHg, con agitación a 400 rpm, durante 15 min.

Al final de estos 15 minutos, se introduce en esta mezcla amasada, siempre bajo agitación, el aditivo F, que se ha precalentado a 60 °C.

65 La formulación F_i así obtenida se mantiene bajo agitación a 400 rpm, a la temperatura de 60 °C durante 30

minutos, para obtener una buena homogeneización de la formulación de resina curable antes de la etapa de inicio de la reacción de polimerización de esta última.

* El protocolo anteriormente descrito se ha reproducido para la preparación de la formulación de resina curable de referencia F_R , con introducción en el recipiente colocado en la amasadora, del precursor P, del anhídrido de ácido MTHPA y del aditivo F.

Conformación de formulaciones de resina curable F_I y F_R

Cada una de las formulaciones homogéneas de resina curable F_I y F_R se depositó, por gravitación, en la cavidad de un molde para la obtención de muestras que presentan espesores de 3 mm cada una.

Obtención de materiales por polimerización de resinas curables

La polimerización de cada una de las resinas curables se obtuvo manteniendo los moldes en autoclave durante 3 h a una temperatura de 140 °C.

A partir de las formulaciones F_I y F_R , se obtuvo una serie de muestras de 3 mm de espesor formadas por los materiales respectivamente denominados M_I y M_R .

Evaluación de las propiedades dieléctricas de los materiales M_I y M_R

Las muestras de materiales M_I y M_R se sometieron a pruebas de caracterización de los materiales aislantes para determinar:

- la permitividad relativa, así como el factor de disipación tangente del ángulo de pérdida, habiéndose medido estas características de conformidad con la norma IEC 60250; y
- la tensión de perforación, así como la rigidez dieléctrica, medidas de conformidad con la norma IEC 60243, siendo calculada la rigidez dieléctrica dividiendo la tensión de perforación por el espesor de la muestra.

Los resultados de las pruebas de permitividad relativa y de factor de disipación se resumen en la Tabla 1 que figura a continuación, especificándose que los valores mencionados corresponden a la media de los valores obtenidos en lotes de 3 muestras, sometidas a temperaturas ambiente de 25 °C, 60 °C y 90 °C:

Tabla 1

Formulación	Material	Temperatura (°C)	Permitividad relativa	Factor de disipación
F_I	M_I	25	3,7	0,023
		60	3,8	0,031
		90	3,9	0,041
F_R	M_R	25	3,6	0,024
		60	3,9	0,037
		90	3,9	0,048

La Tabla 1 muestra que los valores de permitividad relativa y de factor de disipación medidos con el material M_I obtenido a partir de la formulación F_I de acuerdo con la invención son bastante comparables a los medidos con el material M_R obtenido a partir de la formulación F_R de referencia que utiliza un anhídrido de ácido.

Los resultados de las pruebas de perforación, así como de rigidez dieléctrica se resumen en la Tabla 2 que figura a continuación, especificándose que los valores de la media y la mediana mencionados se obtuvieron en lotes de 5 muestras:

Tabla 2

Formulación	Material	Tensión de perforación (kVeff)		Rigidez dieléctrica (kVeff/mm)	
		media	mediana	media	mediana
F_I	M_I	40,0	40,0	13,6	13,5
F_R	M_R	32,8	33,0	11,1	11,1

La Tabla 2 demuestra claramente el hecho de que los valores de tensión de perforación y de rigidez dieléctrica medidos con el material M_I obtenido a partir de la formulación de F_I de acuerdo con la invención son

significativamente más altos que los medidos con el material M_R obtenido a partir de la formulación F_R de referencia que utiliza un anhídrido de ácido.

5 En otras palabras, las propiedades dieléctricas de un material obtenido a partir de una formulación de resina curable de acuerdo con la invención son superiores a las de un material similar obtenido a partir de una formulación comparable, utilizando un anhídrido de ácido.

Bibliografía

10 [1] H. Nouailhas y col., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49, páginas 2261-2270.

REIVINDICACIONES

1. Formulación de resina curable, resultando esta formulación de la puesta en contacto de una composición que comprende al menos un precursor P de la resina curable, comprendiendo este precursor P al menos un grupo epóxido y, cuando sea apropiado, al menos un grupo hidroxilo, con un iniciador R y un acelerador A, **caracterizada por que** el iniciador R se selecciona de entre el grupo constituido por un complejo de trifluoruro de boro-amina y tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio y **por que** el acelerador A es un peróxido orgánico.
2. Formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que cada precursor P se selecciona de entre el grupo constituido por una resina de diglicidiléter de bisfenol A, una resina de diglicidiléter de bisfenol F, una resina epoxi fenol-novolaca, una resina epoxi cresol-novolaca, una resina epoxi cicloalifática, una resina epoxi de polioxialquilenglicol, una resina epoxi de silicona, un aceite vegetal epoxidado, un poliol epoxidado y un polifenol epoxidado.
3. Formulación de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la composición comprende una resina de diglicidiléter de bisfenol A.
4. Formulación de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en la que la composición comprende un aceite de soja epoxidado.
5. Formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el iniciador R es tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio.
6. Formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el acelerador A es peróxido de dicumilo o peroxibenzoato de terc-butilo.
7. Formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, al menos un aditivo F seleccionado de entre el grupo constituido por cargas, colorantes, pigmentos, agentes retardantes de llama, agentes antioxidantes, lubricantes, plastificantes, diluyentes reactivos y solventes.
8. Formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las proporciones másicas, con respecto a la masa total de la formulación, son las siguientes:
- del 29,5 % al 99,9 % del precursor o de los precursores P,
 - del 0,1 % al 0,5 % del conjunto formado por el iniciador R y el acelerador A, y
 - del 0 % al 70 % del aditivo o de los aditivos F.
9. Material, **caracterizado por que** se obtiene mediante el curado de una formulación de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Procedimiento de fabricación de un material a partir de una formulación de resina curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, el cual comprende sucesivamente en este orden:
- (a) la puesta en contacto de una primera composición que comprende al menos un precursor P de la resina curable, comprendiendo este precursor P al menos un grupo epóxido y, cuando sea apropiado, al menos un grupo hidroxilo, con un iniciador R y un acelerador A, siendo el iniciador R seleccionado de entre el grupo constituido por un complejo de trifluoruro de boro-amina y tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de (4-isopropilfenil)(4-metilfenil)yodonio, y siendo el acelerador A un peróxido orgánico,
 - (b) la conformación de la formulación obtenida al final de la etapa (a), y
 - (c) la aplicación de una energía a la formulación conformada en la etapa (b), mediante la cual el material se obtiene por polimerización de la resina curable.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que, durante la etapa (c), la energía es energía térmica.
12. Uso de la formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de un material destinado a la industria aeronáutica y automovilística, a la industria eléctrica de baja, media o alta tensión, a la electrónica, a deportes, herramientas, laminados y compuestos, o incluso a revestimientos.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, para la fabricación de un material aislante, en particular un material aislante de un dispositivo de conmutación de baja, media o alta tensión, tal como un interruptor, un disyuntor, una combinación interruptor-fusibles, un seccionador, un seccionador de puesta a tierra o un contactor.
14. Uso de un material de acuerdo con la reivindicación 9 en la industria aeronáutica y automotriz, en la industria eléctrica de baja, media o alta tensión, en la electrónica, en deportes, herramientas, laminados y compuestos, o incluso en revestimientos.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 como material de aislamiento eléctrico en un dispositivo de conmutación de baja, media o alta tensión, tal como un interruptor, un disyuntor, una combinación interruptor-fusibles, un seccionador, un seccionador de puesta a tierra o un contactor.