

AÑO 1959

Expediente núm.



249920

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

249920

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** introducción por 10 años, en España

a favor de

Don Luis Tribó Bonjoch, - - - - - , de nacionalidad
española, - - - - - domiciliado en Barcelona, - - - - -
calle de Inmaculada, - - - - - núm. 47,

por:

«Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos».



P A T E N T E 2 4 9 9 2 0
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Luis TRIBÓ BONJOCH, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Inmaculada, 47, por "PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO AISLANTE A CONDUCTORES ELÉCTRICOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento encaminado a la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, mediante cuyo procedimiento se consiguen varias e importantes ventajas con relación a todos los sistemas seguidos hasta la fecha.

5.

Como es sabido, los conductores utilizados en la fabricación de bobinas y para tomas y conexiones eléctricas reciben usualmente un revestimiento a base de una laca aislante, que tiene la misión de protegerlos de los efectos perjudiciales derivados de los cortocircuitos, fu-

10.

21 MAR



249920

- gas de corriente y daños causados por falsos contactos. Sin embargo, las lacas normales ofrecen algunos inconvenientes. Tales lacas están formadas a base de un compuesto resinosos, que alcanza hasta el 30-60% de la masa total y de disolventes volátiles, los cuales crean muchos problemas tanto económicos como industriales. La aplicación de una película de laca de un grueso determinado exige una serie de recubrimientos repetidos, cuyo número aumenta en proporción de la disminución del contenido sólido de la laca. La eliminación de los vapores del disolvente requiere un eficaz dispositivo aspirador y origina múltiples dificultades en la regulación de la temperatura. La presencia de disolventes volátiles supone también un inconveniente para las películas de laca, de las que sólo puede suprimirse en forma incompleta y con dificultad. Además, los disolventes empleados son generalmente muy inflamables y sus vapores explosivos, de modo que en todo momento constituyen un peligro. Dado que tales disolventes raramente se recuperan, aumentan considerablemente el coste de la laca y ponen, por tanto, límites bien definidos a la calidad del producto final.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25.

La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir conductores con una resina sintética aislante, en cuyo procedimiento una resina líquida poliéster polimerizable sin saturar, con un monómero co-polimerizable que tiene menor peso molecular que la resina y que con carácter temporal actúa como disolvente de aquélla, se aplica una o más veces a la superficie de un alambre



249920

desnudo o recubierto de fibras que avanza longitudinalmente, todo ello con exclusión de disolventes volátiles de la laca. En dicho procedimiento, después de cada aplicación, cada capa se polimeriza sobre el conductor en

5. marcha en una o más zonas de calentamiento, bajo la influencia del calor o de un catalizador peróxido.

La laca depositada según la invención difiere de las utilizadas corrientemente. La resina poliéster polimerizable se disuelve en un líquido sin saturar y que, por

10. tanto, no tiene aun carácter polimerizable, que actúa

temporalmente como disolvente. Este disolvente polimerizable se co-polimeriza, solidificándose así sobre la superficie del alambre que ha cubierto, junto con la resina poliéster, bajo la influencia del catalizador y la temperatura del horno, de manera que se forma la capa aislante

15. de resina sintética únicamente sobre la superficie de dicho alambre. La substancia que servía inicialmente de

disolvente se combina químicamente en la película que se ha formado de resina sintética, empleándose, por tanto,

20. casi en su totalidad como parte constitutiva de la aludida resina. El grado en que se consigue la aproximación

al caso ideal de utilización del 100% del material depende de muy diversos factores. Se ha comprobado que los resultados más favorables se consiguen cuando se usan sistemas con la mínima tensión de vapor posible y la máxima

25. velocidad de polimerización.

Igualmente se ha constatado que puede mejorarse el procedimiento según la invención si se observan las



249920

siguientes condiciones 1) y 2):

- 1) Las resinas poliésteres sin saturar deben tener la menor volatibilidad posible, ser altamente termestables y ser muy adecuadas para la formación de películas de gran calidad mecánica de laca muy adherente, debiendo contener enlaces dobles distribuidos en toda su fórmula, enlaces de los cuales puede proceder la unión lateral con los monómeros co-polimerizables. Los experimentos han demostrado que son sustancias fácilmente asequibles y apropiadas para estos fines las del tipo de éster sin saturar de cadena larga, que pueden producirse a partir de una mezcla de un alcohol poli-hídrico saturado o sin saturar con un ácido polibásico saturado o no. Pueden citarse como ejemplo representativo de los citados alcoholes poli-hídricos el glicol, los butanodiolos isoméricos, el hexanodiol (o sea poli-alcoholes) y, si se desea, hasta cierto punto los trioles, tal como la glicerina, el hexanotriol y el trimetilol-propano o sus monoéteres. Como ácidos, además de los compuestos saturados (por ejemplo los ácidos di-carboxílicos como el succínico, glutárico, adípico o sebácico o los ácidos tri-carboxílicos como el cítrico o aromáticos como los ftálicos) se usan compuestos sin saturar, por ejemplo el ácido maleico o el fumárico, itacónico y acinótico. Las resinas se preparan generalmente de manera que se formen cadenas largas en las que el número de OH-esterificados y de grupos -COOH sea equivalente y que contengan entre 2 y 4 enlaces dobles para cada 1000 de peso equivalente.

21 MAR



249920

- 2) Se ha comprobado igualmente que es esencial una determinada cantidad de oxígeno de éter en la fórmula de la resina poliéster sin saturar si se quiere obtener superficies de laca no pegagosas, suaves y resistentes al envejecimiento. La introducción de estos átomos de oxígeno de éter puede efectuarse de diversos modos, por ejemplo empleando poli-alcoholes en forma de sus correspondientes éteres, usando, en su caso, compuestos de la serie de poliglicol que responde a la fórmula: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ (n = por lo menos a 2).
- 5.
- 10.

- En tales casos pueden introducirse cadenas carbono-oxígeno de considerable longitud, que producen los numerosos puentes éter que tienen gran efecto elástificante, es decir lo que precisamente conviene en las lacas para conductores eléctricos. Otro medio es, por ejemplo, el empleo de monoéteres de glicerina o de ácidos éter-carboxílicos, tal como el conocido ácido diglicólico: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, o, por ejemplo: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
- 15.

- Además de la resina poliéster producida teniendo en cuenta los factores mencionados en 1) y 2) se emplean compuestos no saturados de menor peso molecular que la resina en el procedimiento de la invención. El peso molecular de estos compuestos se halla situado preferentemente entre 100 y 500. Se pretende que tales compuestos realicen una doble función, ya que, por una parte se desea que sirvan temporalmente como disolventes o diluyentes o medios de regulación de flujo para las resinas poliéster
- 20.
- 25.



21

249920

- sin saturar, hasta aquel instante en que el sistema producido a partir de la resina poliéster y el mencionado compuesto sin saturar se aplica al alambre, mientras que, por otra parte, se desea que entren en la película de la-
5. ca como elemento constituyente de la resina después de su aplicación al conductor, por co-polimerización con la resina poliéster sin saturar.

- Se ha visto que pueden usarse compuestos fácilmente polimerizables con altos puntos de ebullición y con
10. ventajas para la finalidad de la invención, ya que las pérdidas debidas a volatilización son así más reducidas. Por tanto, el estireno será substituído por el vinil-tolueno o el di-cloro-estireno y, hasta cierto punto, también por el vinil-carbazol o por ésteres sin saturar de-
15. rivados de mono- o poli-alcoholes y ácidos mono- o poli-básicos, tales como el maleico, el cítrico, el aconítico o el alil-alcohol o por ésteres mezclados, como los de los glicoles, los ácidos dicarboxílicos y el alil-alcohol.

20. También es posible producir un mejoramiento utilizando resinas poliésteres no saturadas que contengan siempre una cierta cantidad de radiales OH y COOH- libres, en parte como radicales extremos y, en parte, como impurezas residuales. Esto origina ciertos inconvenien-
25. tes como son una mayor sensibilidad al agua, corrosión de superficies metálicas y un comportamiento dieléctrico deficiente, como, por ejemplo, la considerable dependencia del calor y la humedad para el factor de pérdida,



249920

escasa resistencia a la destrucción y otros.

En los casos en que tales impurezas proceden de residuos sin combinar de materias primas, son relativamente fáciles de eliminar, por ejemplo emulsificación en

5. cantidad suficiente de agua caliente, que arrastra los residuos de glicoles y ácidos solubles en agua. El agua absorbida o adherida se separa y elimina a temperatura moderada al vacío. Además, los grupos carboxilos libres pueden suprimirse por neutralización. Como quiera que cierta
10. cantidad de metales que poseen acción activante, como son el cobalto, el manganeso o el plomo, por ejemplo como jabones, pueden en todo caso ser utilizables en la posterior polimerización, dichos metales se introducen en esta fase, emulsificando los mismos en el producto de fusión de la resina que contiene ácidos, eliminada cuidadosamente la presencia del aire, de compuestos fácilmente
15. descomponibles de estos elementos, como carbonatos finamente pulverizados, hidróxidos y acetatos y eliminando el agua, el dióxido de carbono o el ácido acético al vacío y por acción del calor. Estas resinas poliésteres
20. seco-activadas son particularmente activas.

Otro método consiste en hacer reaccionar a las resinas, cuyo contenido molesto de residuos ha sido previamente determinado por análisis, con compuestos de isocianato. Como es sabido, el grupo isocianato reacciona rápidamente con los radiales OH^- o COOH^- , con formación de grupos uretano o (con desprendimiento de dióxido de carbono) de grupos ácido amida, desapareciendo todos los

25.



21 N
249920

radiales OH-.

- Resulta ventajoso el empleo de isocianato modificados preparados a partir de los isocianatos de fácil obtención por medio de una reacción parcial de fácil obtención por medio de una reacción parcial con compuestos mono- o poli-hidroxiclicos polimerizables sin saturar. Así, por ejemplo un producto de reacción consistente en un molde toluileno-di-isocianato y un molde alil alcohol es muy adecuado para eliminar el molesto residuo de grupos, cambiándolos por el grupo alilo polimerizable.
- 5.
- 10.

- Otro proceso también factible es la realización de los radicales COOH- residuales con resinas sintéticas, que pueden obtenerse fácilmente a partir de hidrocarburos, por ejemplo el xileno, y el formaldehído con catálisis ácida. Estas substancias muy reactivas pueden reaccionar fácilmente con grupos ácidos con formación de ésteres de bencilo, siendo así capaces de reducir elevados índices ácidos a niveles sumamente bajos. Ellos mismos contienen una gran cantidad de oxígeno de éter y son capaces de secar _en el sentido común en la especialidad de las lacas) y de transmitir este secado a otros sistemas. En esto se parecen a los compuestos con oxígeno de éter mencionados bajo el punto 2). Finalmente, son al parecer capaces de reaccionar con enlaces dobles y, por tanto, de proporcionar uniones laterales que constituyen una intensificación de los efectos asequibles por la polimerización.
- 15.
- 20.
- 25.



249920

En una máquina corriente para laqueado, el alambre recubierto con laca líquida entra en un túnel horizontal o vertical, en la que la cámara de gas posee temperaturas situadas entre los 300 y más de los 400°C. El alambre en circulación no alcanza, naturalmente, tales temperaturas, pero en su superficie es de esperar temperaturas máximas de hasta 250°C.

5.

Los tipos de lacas empleados según la invención alcanzan su estado óptimo únicamente como resultado de reacción química que tiene lugar en la superficie del alambre, cuya reacción exige, además de calor, la presencia de catalizadores, entre los que resultan indicados los del tipo de peróxido orgánico.

10.

Dado que el tiempo de paso de un punto en la superficie del alambre es normalmente de sólo unos 15-30 segundos, debe usarse una concentración de catalizador relativamente alta, utilizando para ello peróxidos que hasta cierto punto sean térmicamente estables y no se decompongan rápidamente. Sólo una pequeña fracción de los radicales formados se utiliza en cada caso para excitar un proceso de polimerización, siendo esta fracción más pequeña en proporción a medida que disminuye la concentración de enlaces dobles. Además, el alambre experimenta un descenso de temperatura en el horno normal, es decir, pasa a través de una serie de zonas de temperatura que penetran gradualmente cada una en la siguiente. Si la evaporación de monómero tiene lugar más deprisa de los que tiene efecto la polimerización al principio, hay que es-

15.

20.

25.



249920

- perar grandes pérdidas de dicho monómero. Estos inconvenientes se evitan si la substancia catalizadora empleada no es un sólo peróxido sino una mezcla de peróxidos de a) el tipo que se descompone a temperaturas relativamente bajas y, por tanto, inicia la polimerización al principio mismo del aumento de temperatura y b) del tipo que permanece "vivo" a elevadas temperaturas, es decir que no emite corrientes de radicales hasta poco antes o en el preciso momento en que se alcanzan las temperaturas máximas. Por ejemplo puede emplearse perfectamente, una mezcla de peróxido de benzoilo (se descompone a unos 80°C) diciticlo-hexilo (a los 120°C) y butil-perbenzoato terciario (a los 160°C). De esta mezcla, cada constitutivo es sólo activo cuando se alcanza su "temperatura de respuesta". Este sistema tiene además la ventaja de que la laca activada es mucho más estable y fácil de procesar a la temperatura ambiente que cuando se emplea un sólo catalizador, que responde a una temperatura media. La selección del método concreto de polimerización depende también de la naturaleza del monómero elegido. Es evidente que los monómeros que se polimerizan con dificultad necesitan el empleo de grandes cantidades de catalizador. Como se ha indicado antes, el proceso de polimerización puede ayudarse con la adición de metales activantes, tales como cobalto y manganeso.
5.
10.
15.
20.
25.

Se ha comprobado que los mejores resultados se consiguen si se da a la polimerización un adelanto suficiente sobre la evaporación, es decir si se aplica la co-



249920

- rrespondiente caída de temperatura. Esto puede obtenerse simplemente conectando en la toma del conducto usual de calentamiento un horno de precalentamiento, cuya temperatura se ajusta en cada caso a un bajo nivel tal que sólo puede tener lugar una evaporación muy reducida pero que permita el comienzo de la polimerización. Para este objeto suelen ser suficientes temperaturas de 200°C
5. Dicho horno puede estar provisto de radiación infrarroja que calienta principalmente la superficie y conduce, por tanto, rápidamente al cierre de la misma. El alambre pre-calentado o inicialmente polimerizado abandona entonces este horno y penetra en el conducto auténtico de calentamiento, en el que su endurecimiento se completa. De esta manera, la polimerización total y definitiva
10. se realiza en una serie de zonas de temperaturas consecutivamente elevadas a través de las cuales pasa el conductor en circulación.
- 15.

- Los tipos de laca utilizados según la invención ofrecen una moderada sensibilidad a un excesivo calor ambiente. Además existe el peligro de que si se halla presente una cantidad relativamente grande de laca, puede polimerizarse por calentamiento espontáneo (calor de reacción) o incluso espesarse y llegar a la solidificación. Estas dificultades pueden evitarse introduciendo, por ejemplo, catalizadores con la "temperatura de respuesta" lo más alta posible o añadiendo inhibidores, como fenoles polivalentes o pequeñas cantidades de sales amoniacaes cuaternarias, o bien disponiendo un sistema refrigerante
- 20.
- 25.



249920

que mantenga la mezcla de líquido activando a temperatura inferior a los 20°C y sirviendo solante una pequeña porción de la mezcla a un baño calentado a la temperatura de laqueado inmediatamente antes de que penetre en el recipiente de laca de la máquina. Por otra parte, es imprescindible expeler el aire de los recipientes relativamente grandes inyectando, por ejemplo, en ellos gas de dióxido de carbono.

5. Las ventajas conseguidas con los expuestos son múltiples, cabiendo resumirlas en los puntos siguientes:

10. A) Queda eliminada la carga técnica y financiera de los disolventes volátiles, con los costosos extractores necesarios para ello, y el constante peligro de ignición;

15. B) Se aumenta considerablemente la seguridad de la operación de laqueado con la substitución de los compuestos volátiles fácilmente inflamables, como hidrocarburos y alcoholes, por monómeros no volátiles o apenas volátiles;

20. C) Los materiales utilizados dan un gran rendimiento, se ahorra espacio de almacenamiento y resulta más económico el envío y transporte;

25. D) La cantidad de los conductores laqueados es muy notable, ya que las películas se adhieren perfectamente sobre el metal, son muy resistentes al calor y al oxígeno (resistentes al envejecimiento), están protegidas de corrientes de escape superficial y presentan buenas propiedades como aislantes eléctricos, a la vez que poseen



249920

un buen endurecimiento superficial y resistencia a la abrasión. Finalmente, la sensibilidad de estas películas al agua y a los disolventes es muy baja;

5. E) El nuevo tipo de laca se adhiere a las fibras de vidrio, en particularidad a las libres de alcalis, lo que permite el lacado de alambres recubiertos con las mismas;

10. F) Es posible modificar los componentes poliésteres empleados para el baño de laca por la introducción de grupos silicona, lo cual supone un mayor aumento de la resistencia a la alta temperatura. Dicha resistencia puede acentuarse aún más con la adición de monómeros especiales, por ejemplo ésteres polimerizables de ácido cianúrico; y,

15. G) Por último, los alambres laqueados, en especial los recubiertos de fibras, pueden mejorarse con un tratamiento térmico posterior (templado), por ejemplo a base de un almacenamiento de varias horas a temperaturas entre 80° y 150° o con un rápido paso por una zona calefactora, tal como un conducto de rayos infrarrojos. Estos alambres post-tratados presentan una buena estabilidad térmica y ofrecen valores dieléctricos muy altos.

20. A continuación se describe un ejemplo práctico de ejecución del procedimiento.

25. Ejemplo.- Parte 1. Producción de resinas poliésteres sin saturar.

a) En un aparato de condensación provisto de agitador, condensador de reflujo, refrigerante de destila-

21 MAY

249920



- tilación y receptor calibrado o separador de aguas calibrado se calientan primero bajo reflujo, a 150 ó 160°C 250 g. de etilen-glicol, 660 g. de trietilen-glicol, 390 g. de anhídrico del ácido maleico y 5(g. de anhídrido del ácido ftálico. Inmediatamente con la reducción de la temperatura tiene lugar una separación creciente de agua. Al cabo de dos horas, el reflujo inicial se pasa a destilación y se eleva la temperatura gradualmente hasta los 200°C. dentro de las cuatro horas siguientes.
5. Desde el principio, la instalación se mantiene completamente libre de oxígeno por inhalación constante de dióxido de carbono. Después de dichas cuatro horas se deja que la temperatura descienda hasta 85-90°C. y el aparato se evacua vigorosamente durante unos 30 minutos, con lo que se elimina una considerable cantidad de agua.
10. A continuación vuelve a elevarse la temperatura hasta 200 y 210° C., inicialmente sin vacío. Esta temperatura primero se mantiene durante una hora bajo CO₂ y después bajo un vacío en constante aumento durante tres horas más.
15. Luego se efectuará una refrigeración al vacío, que se elimina con CO₂ a unos 100° C. Uno de los monómeros descritos en la parte 2 se coloca a continuación en el producto de fusión aun caliente con la adición de un agente estabilizador, tal como hidroquinona o pirocataquina (aprox. al 0,05%). El producto viscoso de la condensación se disuelve inmediatamente para formar un sistema de resina transparente, viscosa y muy flúida.
20. 25.

b) En el aparato descrito en el párrafo anterior



249920

- a) se mezclan 440 g. de dietilen-glicol y 250 g. de etilen-glicol, agitándolos con 395 g. de anhídrido de ácido maleico y 595 g. de anhídrido de ácido ftálico. El aire es desplazado completamente del hervidor por medio de CO_2 y, a continuación, la temperatura se eleva a 150-160° C., pudiendo entonces observarse una incipiente separación de agua y disminución de la temperatura de ebullición. Después del paso a destilación, la temperatura se eleva gradualmente hasta 210° C. y esta temperatura se mantiene durante tres horas, reduciéndose luego a 90° C. a continuación de lo cual toda el agua remanente se destila en unos 45 minutos en un buen vacío. Luego se eleva la temperatura a 200-210°C. (todavía con exclusión de oxígeno) y el calentamiento se realiza primeramente durante una hora sin vacío y luego durante tres horas por lo menos en el máximo vacío. Se observa una fuerte sublimación de ácido ftálico cristalizado y ácido maleico, que se depositan en todas las partes frías de la instalación, lo mismo que ocurre en la Parte 1-a). Al cabo de algún tiempo, el producto se enfría al vacío y luego bajo dióxido de carbono y se disuelve con un monómero (por ejemplo el correspondiente a la Parte 2) junto con un estabilizador, por ejemplo en 0,05% en peso (calculado sobre la cantidad total) de hidroquinona. En Partes a) y b), como en otros muchos casos, resulta ventajoso escoger la mínima cantidad de monómeros, normalmente de un 30 a 40% en peso. La condensación debe llevarse a cabo, por lo general, hasta que los índices ácidos están por debajo de 30 y, si

249920



es posible, de 10 ó 15 y se obtengan los equivalentes OH- en torno a 2,000 ó más.

- c) En el propio aparato del párrfo a) se mezclan primero 74 g. de glicerina anhidra y 224 g. de ácido graso de aceite de castor deshidratado, calentándose esta mezcla lentamente bajo la protección de CO_2 a una temperatura de 180-200°C. Se desprende alguna parte de agua (máximo 14 cc) y se elimina con el flujo de gas protector. Se continúa calentando hasta que el índice de ácido ha descendido por debajo de 10. Se enfría el producto y se purifica por extracción hasta que queden 142 g. Este ácido grado de aceite de castor deshidratado monoglicérido (0.4 mol) se mezcla con 198 g. de 1-4 butano-diol (2,1 mol), 240 g. de tri-etilen-glicol (1.6 mol), 296 g. de ácido ftálico y 196 g. de anhídrico de ácido maleico. La operación siguiente es como la descrita en la parte anterior: el producto se calienta primero durante hora y media a 150-160°C. bajo reflujo, a continuación de lo cual la temperatura desciende a 140-130°C. Comienza inmediatamente una ligera separación de agua y luego el aparato pasa a destilación, y el agua que continúa desprendiéndose es arrastrada fuera bajo flujo constante de gas protector CO_2 . La temperatura se eleva lentamente a 200°C. y, al cabo de cuatro horas, desciende temporalmente a 130°C. efectuándose una primera extracción de agua bajo vacío moderado (de 80 a 100 mm). Durante las tres horas siguientes, la temperatura se eleva a 200-210°C. y durante las últimas dos horas se aplica el vacío, primeramente mode-



2499 20 MAY.

5. rado y luego intenso. Finalmente, el producto se enfría bajo dióxido de carbono y se añade 1/2 g. de hidroquinona muy finamente pulverizada a unos 120° C. a los fines de estabilización. La resina pardezca y casi límpida que, entretanto, se ha hecho algo vistosa, se vierte finalmente fuera (rendimiento 950 g.). Cuando se co-polimeriza con uno de los monómeros mencionados a continuación, de una resina más blanda y definitivamente más elástica que los tipos libres de ácido graso.

10. Parte 2. Producción de monómeros sintéticos.

Se emplea para reacción un aparato como el descrito en la Parte 1 a), pero el método de esterificación es algo diferente y la operación se lleva a cabo en solución. Los disolventes empleados (hidrocarburos aromáticos o halogenados) sirven en este caso para eliminar el agua de la reacción, depositándose el agua liberada de la forma ya conocida en un separador de agua. El disolvente en circulación se seca de preferencia hacia el fin de la reacción, ya que así la esterificación se fomenta de manera especial. También aquí las operaciones se llevan siempre a cabo con exclusión del oxígeno del aire. Esta forma de esterificación puede también aplicarse sin dificultad a la producción de poliésteres, pero son necesarios tiempos de reacción más largos que en las Partes 1 a) y 1 c) para lograr productos de calidad.

a) 210 g. de ácido cítrico cristalizado, 190 g. de alil alcohol, 4 g. de ácido paratoluen-sulfónico y



249920

- 300 g. de tolueno se calienta hasta el punto de ebullición en un baño de glicerina. Inmediatamente se inicia una separación continua de agua que finalmente conduce, al cabo de 15 horas, a la separación total de 95 g. de
5. agua, correspondientes a unos 5 moles de agua en lugar de 4 moles calculados primeramente. El exceso es debido al hecho de que además de los 3 moles de agua pura de esterificación y 1 mol de agua procedente de la cristalización, otro mol de agua se desprende de la molécula de
10. ácido cítrico con la formación de un nuevo enlace doble. Cuando la separación de agua ha terminado completamente, el éster crudo formado se agita intensamente con carbonato seco de magnesio a la temperatura ambiente durante algún tiempo, a fin de eliminar residuos ácidos. El tolueno se destila luego en primer lugar a presión normal
15. y, finalmente en el vacío. Queda un líquido pardo-dorado, claro, con un índice de acidez de 5 a 7 y con un número de saponificación equivalente al cálculo para un éster tri-alilo del ácido aconítico.
20. b) 130 g. de alil-alcohol, 98 g. de anhídrido del ácido maleico y 200 g. de tolueno se hierven bajo reflujo durante 8 - 14 horas en presencia de 2,5 g. de ácido para toluen-sulfónico en el aparato de esterificación anteriormente descrito, secándose el disolvente circulante por medio de gel de sílice durante las últimas dos
25. horas. Luego se enfría la mezcla, se agita a conciencia la solución en tolueno del éster crudo (agitación intensa durante una hora) con 20 g. de carbonato magnésico

21 MAY



249920

- (seco) y el producto se filtra y se libera del tolueno residual y el alil alcohol al vacío. Es éster crudo, pardo, se purifica en una columna de vacío con un recorrido libre de 10 mm. bajo 15 mm. de mercurio y con calentamiento a 160-180° C. por destilación de corto recorrido, obteniéndose un líquido incoloro de escasa viscosidad, cuyo índice de acidez es de 1 a 2 y cuyo número de saponificación corresponde al valor calculado para un éster di-alilo del ácido maleico.
- 5.
10. c) 150 g. de trietilen-glicol seco se calientan primeramente durante dos horas con 196 g. de anhídrido del ácido maleico a 140-150° C. bajo dióxido de carbono en el aparato de esterificación antes descrito. Se forma un líquido viscoso meloso-amarillento. Se añaden al mismo 200 g. de xileno seco, 130 g. de alil alcohol y 5 g. de ácido para-toluensulfónico y, de preferencia, también una serie de perlas de ebullición, hirviéndose la mezcla con destilación (usando un cartucho secante de gel de sílice hacia el final) bajo dióxido de carbono,
- 15.
20. hasta que haya cesado completamente la formación de agua. Después de un tratamiento con carbonato magnésico y filtrato de este último, la solución límpida parda obtenida se concentra al vacío con exclusión total de oxígeno hasta la eliminación de todos los componentes volátiles
25. (15 mm, de mercurio, temperatura del baño 150-160° C., 3 horas). Después de enfriado, queda un líquido amarillo, límpido o ligeramente turbio, de baja viscosidad, que puede hacerse transparente como el cristal por medio de



249920

un filtro de Seitz y que presenta números de saponificación calculados para ésteres tri-etilen-glicol dialilo del ácido maleico.

Parte 3. Refinación de resinas poliésteres sintéticas.

5.

Una muestra de un poliéster producido de acuerdo con la Parte 1 b) presentaba un índice de acidez de 18, lo que demuestra que existe un grupo ácido COOH- para cada peso molecular parcial de 3120, precindiendo del tipo de enlace. Para reducir este contenido ácido se procede de la siguiente manera:

10.

a) Neutralización con metal activo (por formación de sales).

15.

625 g. de la mencionada resina poliéster se mezclan en un poco de benceno con una emulsión de 18 g. de hidróxido de cobalto recién precipitado. Se secan en el vacío con gel azul, se agitan y se calienta gradualmente bajo dióxido de carbono, con lo que se destilan el benceno y un poco de humedad. Finalmente, se continúa el calentamiento al vacío con agitación constante, manteniéndose la temperatura en torno a los 180° C. El compuesto de cobalto se disuelve gradualmente. Se deja que el producto se enfrie bajo dióxido de carbono y se diluya, a unos 80° C., con exclusión de aire, con 300 g. de estireno, al que se han añadido 0,5 g. de hidroquina. La resina así producida presenta el índice de acidez rebajado de unos 4 ó 6, resultando especialmente apta para la introducción de pequeñas cantidades de cobalto en otras

20.

25.

21 MA



249920

resinas. Como sea que su contenido metálico asciende al 1% aproximadamente, bastan adiciones de esta resina entre el 1 y el 2% para la activación de otras resinas.

b) Bloqueo con reactivos de isocianato.

5. La resina que tiene un índice de acidez de 18 citada en la sección a) de la Parte 3, puede presentar también un equivalente oxhidrilo de 2,000, es decir puede haber un grupo OH- (-17) para el equivalente de 2,000. Para la reacción siguiente se empleó di-isocianato de tolueno.

10.

b-1) 0,5 moles de di-isocianato de tolueno (87g) se requiere para cada 2,000 g, de la resina mencionada a fin de bloquear los grupos hidroxilo, osea, 4,35 g. para cada 100 g. Asimismo, otros 87 g. hacen falta para cada 3120 g. a fin de bloquear los carboxilos libres, es decir otros 2.90 g. para cada 100 g. En cifras redondas, un total de 7.25 g. de dicha sustancia se añade a cada 100 g. de resina. Si el monómero copolimerizable

no es completamente puro, podrán ser necesarias mayores adiciones para compensarlo. El monómero se agita primeramente dentro de una cantidad dada de resina, por ejemplo a base de mezclar 1 Kg. de resina poliéster con 500 g. de éster dialilo del ácido maleico (véase sección b) de la Parte 2), a lo que sigue la agitación de 72.5 g. del di-isocianato y (como inhibidor contra la polimerización espontánea) 0,2 g. de benzoquinona en esta mezcla. Se añade un catalizador peróxido y el resto del procedimiento es como se describe a continuación.

15.

20.

25.



249920

- b-2) 174 g. de di-isocianato de toluileno se disuelven en 250 g. de éster trialilo del ácido aconítico puro (sección a) de la Parte 2) y se mezclan lentamente con 58 g. de alil alcohol destilado en seco, con agitación y enfriamiento, habiéndose excluído el aire y la humedad preferiblemente con CO_2 seco. Como inhibidor se añaden 0,1 g. de benzoquinona. Después de reposar toda la noche, se forma una solución al 50% de toluileno-monoalil-uretano-mono-isocianato, cuyo peso equivalente es 232. Por tanto, para 100 g. de la resina poliéster de antes se introducen 38,4 g. de esta mezcla (incluyendo 19,4 g. de tri-éster) con posterioridad a la adición de 30,6 g. del tri-éster, y el conjunto se mezcla cuidadosamente, excluyendo una vez más toda humedad. Al cabo de seis horas por lo menos, la mezcla que ha espesado visiblemente, es capaz de ser trabajada, lo que tiene lugar después de la adición de catalizadoras.

c) Reacción de la resina poliéster con resina hidrocarburo.

20. 200 g. de la resina poliéster que tiene un índice de acidez de 18 se mezcla en un matraz de tres cuellos provisto de agitador, conductor de alimentación de dióxido de carbono, refrigerante de destilación y condensador, con 20 g. de resina técnica de xileno-fornaldehído. Se añaden a esto 30 mg. de cloruro de zinc finamente pulverizado y la masa se calienta lentamente a 135-140° c. con agitación constante bajo dióxido de carbono, evitando especialmente todo sobrecalentamiento, en especial por



249920

encima de los 150° C. Esta temperatura se mantiene durante 30 minutos. Una ligera espuma y separación de agua indican el inicio de la reacción. Finalmente, se aplica un fuerte vacío, cada vez mayor, y todas las fracciones volátiles se eliminan de la masa de reacción en el plazo

5. de otros 30 minutos por debajo de 140° C., espumando al principio considerablemente la masa de reacción. Luego se deja enfriar la mezcla bajo dióxido de carbono y se añade por debajo de los 100° C. una mezcla de 50° C. de éster dialilo del ácido maleico y 50 g. de éster mezclado dialilo tristilenglicol del ácido maleico, usándose la mezcla cuidadosamente enfriada para el laqueado del alambre.

Parte 4. Operación del laqueado del alambre.

15. En una máquina horizontal de laquear de seis a siete carriles se hace pasar alambre de cobre, que se precalienta en una primera pasada sin la capa de laca. En una gran tina, provista de un pequeño serpentín refrigerante y de un termómetro de control, se almacena una
20. proporción suficiente de la laca a aplicar, activada por la adición de peróxido de bezoilo al 1% (5% disuelto en un reblandecedor del tipo ftalato), 1% de peróxido de ciclohexanona (solución al 50% en ciclohexanona) y 2% de ter-butylperbenzoato (solución al 50% en ftalato de
25. dimetilo), inhibiéndose por adición de 0,2 g. de benzoquinona pura por Kg. de mezcla de resina líquida. La aplicación de la laca comienza inmediatamente que el horno ha alcanzado una temperatura de unos 410-420° C., hacién-

2499 20²¹



dose descender esta temperatura hasta que, teniendo en cuenta la velocidad de circulación ajustada, el alambre laqueado, tras 5 ó 7 pasadas a través del horno, sale de éste con una capa en forma de película seca y brillante, con el menor oscurecimiento posible.

Dado que el crecimiento de la citada película es mayor que el propio de los procedimientos conocidos, puede omitirse la aplicación de laca en la última pasada, haciendo transcurrir el alambre laqueado una vez más por el horno con objeto de obtener un templado final. Con esta medida, la temperatura de laqueado deberá disminuirse algo para evitar un decoloramiento del alambre recubierto.

Se obtienen mejores resultados si se dispone un segundo horno de las dimensiones prácticamente iguales a las del horno normal, cuyo segundo horno (a la temperatura de 200° C.) se coloca frente al usual referido, a los efectos de que el alambre húmedo que acaba de recibir el recubrimiento se vea sometido primero a una polimerización inicial y se polimerice finalmente en el horno principal. El resultado de todo ello es que las pérdidas por evaporación son mucho menores. El primer horno puede ser substituído por un dispositivo similar, por ejemplo una instalación de rayos infrarrojos, siendo entonces solamente necesario asegurarse de que la película de resina adopta la forma de gel antes de que se presenten las pérdidas por evaporación.

Serán independientes del objeto de la invención



249920

- las proporciones de las sustancias, las características de los dispositivos empleados para el tratamiento de las mismas y las instalaciones de conducción del alambre o conductor durante la aplicación sobre él del recubrimiento aislante, siempre que las variaciones que se introduzcan no afecten a su esencialidad.
- 5.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, que se caracteriza esencialmente por depositarse una o más veces sobre la superficie del alambre en circulación, desnudo o revestido de fibras y sin la utilización de un disolvente, una mezcla de una resina poliéster polimerizable sin saturar, con un monómero co-polimerizable que tenga menor peso molecular que dicha resina y que actúe temporalmente como disolvente de la misma, polimerizándose, tras cada aplicación, cada capa sobre el alambre en movimiento en una o más zonas de calentamiento, bajo la influencia del calor y de un catalizador peróxido, utilizándose como resina un poliéster derivado de una mezcla de un polialcohol saturado o sin saturar y un ácido polibásico saturado o no, de preferencia un ácido orgá-
- 10.
- 15.
- 20.



21 M

nico dibásico sin saturar.

249920

2. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según la reivindicación anterior, que se caracteriza por el hecho de que la resina poliéster sin saturar contine oxígeno de éter inducido por el uso de éter-alcoholes polihídricos (éter polialcoholes) o éter-ácidos dibásicos, tal como ácido di-glicólico, siendo los monómeros compuestos sin saturar de elevado punto de ebullición del tipo de hidrocarburos de bajo peso molecular, ésteres y éteres,
5. hallándose libre la aludida resina poliéster de impurezas, como polialcoholes sin combinar o ácidos orgánicos, por extracción con agua.
- 10.

3. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por el hecho de que todos los grupos carboxilo libres que se hallan presentes en exceso reaccionan parcial o enteramente con un compuesto de un metal acelerante de la polimerización, tal como carbonato, hidróxido o acetato de cobalto, manganeso o plomo.
- 15.
- 20.

4. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que los grupos indeseables -OH o -COOH son bloqueados por medio de isocianatos modificados, asequibles por reacción de di-isocianatos con compuestos mono-o poli-hidroxílicos polimerizables no saturados, previéndose el que
- 25.



249920

que los grupos residuales carboxilo de la propia resina poliéster sin saturar sean bloqueados por reacción con resina de formaldehído del xileno, y utilizándose para aumentar la resistencia a la temperatura de dicha resina una substancia modificadora, constituida por grupos silicona que se introducen en aquélla.

5.

5. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por el hecho

10.

de añadirse a la mezcla de la resina poliéster sin saturar y del monómero, antes de su aplicación sobre el alambre, sustancias que catalíticamente fomentan la co-polimerización de los constitutivos de tal mezcla, del tipo peróxidos orgánicos sueltos o diferentes peróxidos orgánicos mezclados gradualmente de acuerdo con su sensibilidad térmica, que puede activarse por medio de compuestos metálicos acelerantes de la polimerización, como jabones de cobalto, manganeso o plomo.

15.

6. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por el hecho

20.

de que la polimerización completa final de la mezcla depositada de resina poliéster sin saturar, monómero y catalizador, se efectúa en una serie de zonas de temperatura sucesivamente elevada, por las que pasa el alambre en circulación.

25.

7. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las



249920

- reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por el hecho de que cuando se usan sistemas de reacción particularmente sensibles al calor y que tienden a polimerizar a bajas temperaturas después de añadir el catalizador, se
5. mantiene la mezcla líquida activada por debajo de 20° C. mediante un dispositivo refrigerador y sólo una pequeña parte pasa a un baño calentado a la temperatura de laqueado, quedando previsto el agregar a la mezcla un inhibidor, que puede estar constituido por un fenol polivalente o una sal amoniacal cuaternaria.
- 10.

8. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza por el hecho de que la película de resina se somete, tras la polimerización final, a un tratamiento térmico, tal como el proporcionado por el rápido paso por una zona caldeada, que puede ser un conductor de rayos infrarrojos o bien por medio del almacenamiento durante varias horas a 80 ó 150° C.
- 15.

20. 9. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento aislante a conductores eléctricos.

La presente memoria consta de veintiocho hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 21 de mayo de 1.959.

Luis TRIBÓ BONJOCH

p.h.