



-2 JUN

26 83 82

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Angel HERNANDEZ LOPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Parigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE POLIESPIRANO".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas de poliespirano especialmente aptas para la formulación de esmaltes o lacas que han de ser aplicados como recubrimiento aislante eléctrico sobre conductores y otros artículos utilizados en la práctica electrotécnica.

5.

El procedimiento que se describe en la presente consiste esencialmente en el hecho de hacer reaccionar una resina de poliespirano con un anhídrido de ácido policarbonílico en estado libre o bien en combi-

10.

268382 JUN

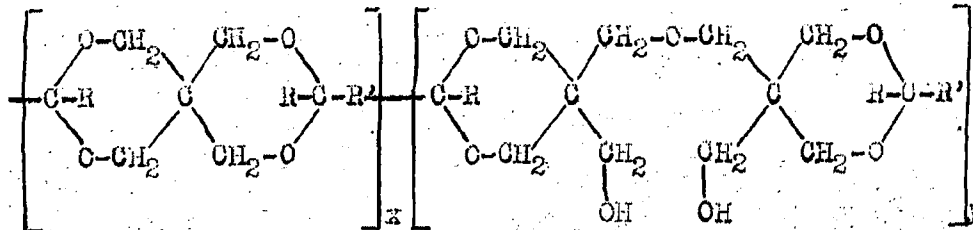


nación con otros polímeros cuya elección depende de las propiedades físicas y químicas que se desea obtener en el producto final. Más específicamente, este procedimiento puede ser definido como la reacción de una resina de poliespirano con una materia orgánica seleccionada del grupo que comprende anhídridos de ácidos policarboxílicos y alifáticos tanto saturados como insaturados, anhídridos de ácidos policarboxílicos aromáticos, anhídridos policarboxílicos alicíclicos, derivados substituidos de los componentes mencionados anteriormente, polianhídridos polimerizados y las combinaciones de los productos anteriores.

- 5. ...
- 10. ...

De preferencia la resina de poliespirano utilizada en la práctica de la presente invención responde

- 15. a la fórmula general



- 20. en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R' un radical hidrocarburado alifático de fórmula (CH₂)_S en la que S es un número entero de 0 a 8, o un radical hidrocarburado alicíclico o aromático de 5 a 6 átomos de carbono y sus derivados, la suma de X e Y es
- 25. igual a un número entero que está comprendido entre 2 y 100, e Y no rebasa el 50% de dicha suma.

Los anhídridos utilizables de acuerdo con la

26 83 82-2 JUN



invencción son muy numerosos, entre los que se encuentran los anhídridos, ácidos policarboxílicos eventualmente substituidos y los polímeros que comprende polianhídridos polimerizados. La adición de otros productos poliméricos a los poliespiranos que contienen anhídridos orgánicos polifuncionales hace posible modificar de modo correspondiente las propiedades físicas y químicas de la resina obtenida. Por ejemplo se puede utilizar como adiciones algunas resinas fenólicas, epoxídicas y de poliuretano, o bien otras que resulten convenientes a cada caso de aplicación.

Los siguientes ejemplos muestran, a título no limitativo del alcance de la invención, algunas formas de llevar a la práctica la misma. En los mismos, salvo indicación en contra, las cantidades están representadas por partes en peso.

E J E M P L O 1 .

Se calienta a reflujo 48 partes de pentaeritritol puro, constituido por 88% de monopentaeritritol y 12% de dipentaeritritol, con 138 partes de una solución acuosa al 20% de aldehído glutárico de pH comprendido entre 2,5 y 4, y 120 partes de agua destilada. Cuando la solución alcanza la temperatura de ebullición se le añade 0,7 g de ácido oxálico como catalizador. La reacción termina en 2 horas aproximadamente, después de lo cual la resina es filtrada, lavada con agua hasta neutralidad y secada. Polvo blanco de punto de fusión superior a 220°C.



26 33 82 JUN

5. Se mezcla 49 cc. de ácido cresílico y 16 cc de nafta. Se añade 15 g de poli(glutardilideno pentaeritritol). Se calienta a 50-100°C durante unos 5 minutos, se añade 0,75 g de dianhídrido piromelítico y se filtra en caliente.

10. El esmalte preparado de esta manera es aplicado por los métodos usuales sobre conductores de cobre. Los hilos aislados de esta manera presentan propiedades de resistencia al calor y flexibilidad esencialmente mejoradas con respecto de las que presenta el mismo hilo recubierto con un esmalte convencional.

E J E M P L O 2 .

15. Se opera como en el ejemplo anterior, añadiendo a la segunda preparación 0,6 cc de una solución de naftenato de zinc al 84% en peso en un disolvente hidrocarbonado.

Esta adición aumenta la temperatura de contacto y la resistencia a la abrasión de los hilos esmaltados con la nueva formulación.

20. E J E M P L O 3 .

Siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1 se utiliza, en lugar del dianhídrido piromelítico, 0,75 g de anhídrido maleico y 0,3 g de politetrafluoroetileno en forma de dispersión acuosa al 65%.

25. E J E M P L O 4 .

Con el mismo modo operatorio que en los ejemplos anteriores se substituye la resina de poliespirano por 15 g de poli(glutardilideno pentaeritritol) pre-



26 83 82-2 JUN.

parada por reacción de 117,6 g de aldehído glutánico con 42,3 g de la mezcla de pentaeritritoles mencionada anteriormente. Esta reacción es llevada a cabo por calentamiento en presencia de 3,6 g de un emulgente no iónico constituido por un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno. La resina es filtrada, lavada con agua hasta neutralidad y secada. Polvo blanco de punto de fusión superior a 250°C.

EJEMPLO 5.

10. En lugar de las resinas de poliespirano mencionadas anteriormente se puede utilizar 15 g de poli(malon-diilideno pentaeritritol) obtenida a base de pentaeritritol, benceno, trietil-monmetilodiacetal del aldehído malónico y ácido p-toluensulfónico con ácido cresílico. En este caso la resina obtenida se presenta en forma de polvo amarillento de punto de fusión superior a 300°C.

Los mismos resultados son obtenidos si en lugar de los componentes mencionados en la segunda reacción de los ejemplos descritos se utiliza poli(tereftal-diilideno pentaeritritol), poli(succin-diilideno pentaeritritol), el copolímero de aldehído glutánico, aldehído 3-metil-glutámico y la mezcla de pentaeritritoles descrita, un producto de reacción a base de trimetilolpropano con diisocianato de tolueno, el producto de condensación de m-p-cresol con formaldehído y otros que se encuentran dentro de las definiciones facilitadas anteriormente y cuya elección depende en esencia

26 83 82-2 JUN



de las propiedades que se desea obtener en el producto final.

El componente dialdehídico de la resina empleada puede ser seleccionado dentro del grupo que comprende aldehído succínico, aldehído glutánico y sus mezclas, aldehído succínico, dialdehído azelaico, dialdehído sebácico y sus mezclas, ciclopentandial, aldehídos ftálicos y sus mezclas, diacetales metálicos y etílicos del aldehído malónico, del aldehído succínico y del aldehído glutánico, diacetales metálicos y etílicos de la 2,4--pentanona, la 2,5-hexanona, la 2,5-heptanona y todas las mezclas y combinaciones equivalentes de las sustancias mencionadas.

El componente pentaeritritol del producto de condensación de poliepirano puede ser seleccionado del grupo que comprende el monopentaeritritol y sus mezclas con dipentaeritritol que contienen hasta 50% en peso de este último.

Como catalizadores para la reacción se puede utilizar ácidos tanto minerales como orgánicos. De entre los primeros se puede mencionar los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, mientras que son representativos de los segundos los ácidos oxálico, p-toluensulfónico y fórmico.

La reacción puede ser acelerada mediante el empleo de promotores adecuados, tales como agentes orgánicos o sales metálicas de ciertos ácidos orgánicos y otros. El radical metal de la sal puede ser seleccionado



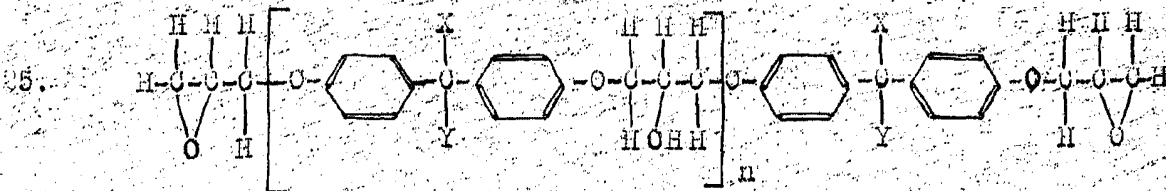
3382

entre una extensa gama que comprende plomo, cobalto, manganeso, calcio, zinc, hierro y cerio; la parte ácida puede ser tomada del grupo que comprende el ácido urtéico, los ácidos de tallol, el ácido 2-etilhexanoico y los ácidos grasos.

10. Según el tipo de modificación que se desea obtener, se puede utilizar otros polisocianatos, tales como los diisocianatos de fenileno, tolileno, nartaleno, difenilmetano, ciclohexandiolo, etileno, tetrametileno, hexametileno, metilbenceno, etc.

15. Las resinas fenólicas utilizables de acuerdo con la invención se encuentran entre las usuales en la técnica de la fabricación de esmaltes para conductores. La parte fenólica de la resina puede ser seleccionada del grupo que comprende los xilenoles, las mezclas de fenol y de cresol, los productos fenólicos de la destilación de la madera, los alquifenoles del petróleo, los fenoles del alquitrán y otros. La parte aldenídica puede consistir en formaldehído, paraformaldehído y otros aldehídos de efectos equivalentes.

20. Las resinas epoxídicas más favorables para la puesta en práctica de la invención son las representadas por la fórmula general





26 83 82 - 2 JU

en la que X e Y pueden ser átomos de hidrógeno, grupos metilo o radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos y n es un número entero comprendido entre 0 y 10. También se puede utilizar otros productos epoxidicos y poliepoxidicos de naturaleza no resínica.

5.

Como es natural, al realizar las reacciones de la presente invención se puede utilizar los medios auxiliares más adecuados, tales como emulgentes que faciliten el contacto de los agentes reaccionales y el aumento consiguiente del peso molecular de las resinas obtenidas. Asimismo son independientes de los principios del invento los disolventes empleados en cada caso de realización.

10.

En lugar del politetrafluoroetileno mencionado en el curso de la descripción, se puede utilizar otros polímeros de etileno y los derivados halogenados de los mismos. Estos compuestos, introducidos en la reacción en pequeñas proporciones aumentan la resistencia a la abrasión de los recubrimientos aislantes obtenidos sobre los conductores.

15.

20.

Las temperaturas de curado de las resinas descritas para la obtención de películas duras sobre la superficie de los conductores pueden variar dentro de amplios límites según los componentes que hayan entrado en su composición, aunque no resulta difícil establecer los valores oportunos en cada caso por medio de los ensayos pertinentes.

25.

Las resinas obtenidas de acuerdo con la presen-

26 83 82



5. te invención pueden, además, ser utilizadas para procesos de manipulación distintos, por ejemplo como materiales de extrusión, inmersión, moldeo y otros, para formar otros artículos utilizables en electrotécnica; asimismo tienen utilidad como adhesivos para elementos de máquinas eléctricas que deban trabajar a temperaturas elevadas.

10. Por lo demás, serán independientes del objeto de la invención los detalles y características accesorios del procedimiento, por quedar todo ellos comprendidos dentro del espíritu de las siguientes reivindicaciones.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

15. 1. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar una resina de poliespirano con un anhídrido policarbonílico en estado libre o en combinación, con una materia orgánica seleccionada del grupo que comprende
20. de anhídridos policarboxílicos alifáticos, anhídridos policarboxílicos aromáticos, anhídridos policarboxílicos alcohólicos, derivados substituidos de los compuestos anteriores, polianhídridos polimerizados y combi-

26 83 82

-2 JUN



5. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque dicha resina es seleccionada del grupo que comprende poli(glutardilideno pentaeritritol), poli(3-metilglutardilideno pentaeritritol), poli(malondilideno pentaeritritol), poli(succindilideno pentaeritritol).
10. 6. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque dicha resina comprende el copolímero obtenido a base de cantidades equimoleculares de aldehído glutárico del aldehído 3-metil-glutárico con una mezcla de 88 partes en peso de monopentaeritritol y 12 partes en peso de dipentaeritritol.
15. 7. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona un polímero de etileno en estado libre o en forma de sus combinaciones halogenadas.
20. 8. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de poliespirano es hecha reaccionar asimismo con un poliisocianato.
25. 9. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el poliisocianato es seleccionado del grupo que comprende los poliisocianatos libres y sus derivados bloqueados, el producto de adición del

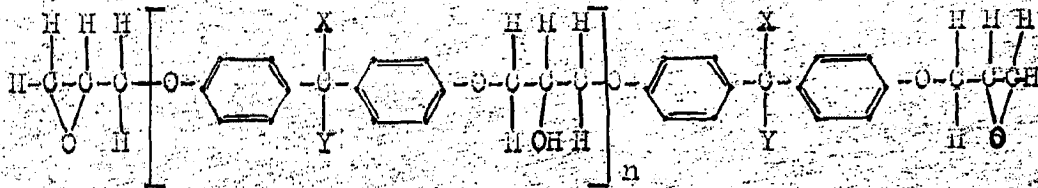
268382-2 JUL



fenol con el producto reaccional de una molécula de trimetilolpropano y tres moléculas de diisocianato de tolueno.

9. 10. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer intervenir en la reacción una resina epoxídica.

10. 11. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según las reivindicaciones 1 y 10, caracterizado porque la resina epoxídica empleada en la reacción corresponde a la fórmula general



15. en la que X e Y son átomos de hidrógeno, grupos metilo o radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos y n es un número entero comprendido entre 0 y 10.

20. 12. Procedimiento para la preparación de resinas de poliespirano, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de disolver una resina de poliespirano en una mezcla de ácido cresílico y un diluyente, añadiendo a la solución una materia soluble, seleccionada del grupo constituido por anhídridos policarboxílicos alifáticos, aromáticos, o alicíclicos, productos de sustitución ácidos de los anteriores, así como las mezclas de estos compuestos, y una composición formada por una materia seleccionada de entre las anteriores

26 83 822 JUN



con una resina de fenol-aldehido, con una resina epoxídica o con un poliisocianato, separando el disolvente de la solución y curando en caliente la resina restante.

13. Procedimiento para la preparación de resinas de poliesp irano.

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

Barcelona, a 2 de junio de 1961.

Angel HERNANDEZ LOPEZ

p.a.

L. PONTI

p.p.