



73885

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 Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN BARNIZ ELECTRICAMENTE AISLANTE RESISTENTE AL CALOR".

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de un barniz eléctricamente aislante y resistente al calor, y más particularmente a un barniz de resina alquídico-fenólica que presenta estas propiedades.

5. Las mezclas de resinas alquídicas y fenólicas ya se han usado anteriormente en la industria eléctrica como materiales aislante. Generalmente, el componente de resina alquídica se obtiene haciendo reaccionar anhídrido ftálico, glicerol y aceite de linaza. La resina alquídica preparada así es satisfactoria cuando
- 10.



se combina con una resina fenólica para formar un material eléctricamente aislante para operar en un intervalo de temperaturas inferiores a 105°C. Sin embargo, cuando se hace funcionar la maquinaria a una temperatura más elevada, por ejemplo 130°C, este aislamiento empieza a deteriorarse rápidamente.

5.

El objeto de esta invención es proveer un barniz de resina alquídico-fenólica eventualmente combinado con siliconas para usar como aislante eléctrico a temperaturas superiores a 105°C.

10.

Otro objeto de la presente invención es proveer un aislante eléctrico apropiado para uso en maquinaria que opere por encima de 130°C, consistente en una mezcla de una resina alquídica de isoftalato de glicerol modificada por un aceite de viscosidad media, y un vehículo oleoso de baja densidad para barniz, consistente en una resina fenólica reactiva al calor y soluble en aceite, correaccionada con aceite de linaza maleinizado.

15.

20.

De acuerdo con la presente invención, y para la consecución de los objetos anteriores se provee, una composición para barniz aislante a alta temperatura que comprende una mezcla formada por (A) de 25% a 75%, en peso, de una resina alquídica, y (B) de 75% a 25% de una resina fenólica particular.

25.

La resina alquídica (A) se obtiene mezclando y calentando a una temperatura entre 200°C y 240°C (1) al menos un ácido dibásico seleccionado del grupo con-



275803

- sistente en los ácidos isoftálico y tereftálico con (2) un polialcohol alifático y (3) un aceite secante. Los reactivos se emplean en proporciones tales que el aceite secante constituye de 40% a 55%, en peso, del peso total de la resina alquídica. Los reactivos se calientan hasta que la resina tiene un número de ácido comprendido entre 4 y 15.
- 5.
- La resina fenólica (B) se obtiene mezclando y calentando a reflujo a unos 70°C (1) de 90 a 80 moles por ciento de butil-fenol paraterciario y (2) de 10 a 20 moles por ciento de difenilol-propano con (3) de 1,5 a 2 moles por ciento de un aldehído seleccionado del grupo consistente en formaldehído acuoso y polímero de formaldehído en presencia de 0,25% a 5%, basado en el peso de los fenoles, de un catalizador alcalino como un hidróxido de metal alcalino. Entonces el producto de la reacción se acidifica con un ácido hasta que el pH es de 4 a 7. Entonces se separa el agua del producto de reacción acidificado, por evaporación. El producto se mantiene entonces a una temperatura de 135°C a 140°C hasta que tiene una temperatura de reblandecimiento, medida por el método de bola y anillo, de 100°C, después de lo que se añade aceite de linaza maleinizado, en una proporción tal que haya de 45' a 95 l de aceite de linaza maleinizado por cada 45 Kg de resina fenólica producto de la reacción.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Más concretamente al preparar la resina alquif-



273885

piados incluyen ácidos aromáticos como los ácidos benzoico y fenil-acético, y los alifáticos como el fórmico, acético, propiónico y caproico.

5. Un catalizador apropiado es cualquier compuesto capaz de promover la esterificación entre el alcohol y el ácido, por ejemplo, litargirio, óxido cálcico, etilato sódico, y ricinoleato lítico.

10. La reacción de esterificación se lleva a cabo en presencia de un gas inerte como anhídrido carbónico para evitar que el oxígeno, que se encontraría presente en una atmósfera normal, reaccione con el aceite secante, cuya reacción representaría la gelificación prematura en el recipiente de reacción.

15. Después que la reacción se ha completado substancialmente, la mezcla se enfría mientras se riega con un gas inerte, por ejemplo, anhídrido carbónico, y se añade una cantidad predeterminada de al menos un ácido dibásico, siendo seleccionado el ácido del grupo formado por los ácidos isoftálico y tereftálico.
20. co.

El enfriamiento de la mezcla antes de la adición del ácido dibásico, no se considera crítica para la reacción, pero es una medida preventiva para prevenir la inflamación.

25. La mezcla que comprende el producto de reacción inicial y el ácido dibásico, se calienta entonces lentamente hasta una temperatura de unos 240°C, cuya temperatura se mantiene hasta que la mezcla re-



2710240 EN

- sultante tiene un número de ácido de 4 a 15, y preferiblemente comprendido entre 8 y 10. Un número de ácido mayor puede hacer que la mezcla tenga un efecto corrosivo sobre los metales que entren en contacto con la misma. Un número ácido menor impide la reacción completa con la resina fenólica, con la que se mezcla la resina alquídica anteriormente descrita de acuerdo con esta invención.
- 5.
- La resina alquídica anteriormente descrita
10. se mezcla con un disolvente orgánico apropiado, aromático o alifático, o mezclas de los mismos, por ejemplo, espíritus minerales, nafta, xileno, tolueno, benceno, y similares, conteniendo la mezcla resultante un 50% en peso de sólidos.
15. Al preparar la resina fenólica (B), se mezclan cantidades predeterminadas de una mezcla de fenoles, compuesta por 90 a 80 moles por ciento de paterbutil-fenol, y de 10 a 20 moles por ciento de difenilol-propano, y de 1,5 a 2 moles de un aldehído, por cada mol de fenol combinado. El aldehído es
20. seleccionado del grupo consistente en formaldehído acuoso y polímeros del formaldehído. Entonces se añade un catalizador de hidróxido metálico, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico, y la mezcla se calienta a reflujo a unos 70°C, con agitación, por un período de
25. tiempo suficiente para asegurar una reacción substancialmente completa. En el producto de reacción se encuentra presente una cantidad suficiente de agua.



273805

- El tiempo de reacción depende de dos factores, a saber, la cantidad de calor aplicado y la cantidad presente de catalizador. La cantidad de catalizador presente puede variar de 0,25 a 5% por peso de los fenoles. Se necesita un tiempo de reacción de unas 3 horas con una cantidad mínima de catalizador y una temperatura de 70°C. La reacción puede verificarse en una hora calentando a reflujo, y con 0,5 de catalizador por peso de los fenoles.
- 5.
10. El producto de la reacción se trata con un ácido para reducir el pH hasta un intervalo de 4 a 7. Ejemplos de ácidos apropiados para este propósito, son los ácidos oxálico, clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, y el anhídrido ftálico. La acidificación es crítica, ya que sin ella el producto de reacción obtenido subsecuentemente es inapropiado para ser mezclado con aceite.
- 15.
20. Después de la acidificación, el producto de reacción se agita durante 15 minutos, después de lo cual se deja reposar, con lo que se separa una capa acuosa, que es retirada.
25. La capa resinosa que queda se somete a la destilación al vacío, a una presión absoluta de a 50 mm de mercurio, para separar el agua presente. El residuo resinoso se calienta durante la destilación al vacío hasta una temperatura de 100 a 130°C. Cuando se suspende el vacío, y a la presión atmosférica, la temperatura se aumenta gradualmente hasta 135-140°C

273886 10



5. y se mantiene así por un período de tiempo suficiente para producir un producto resinoso, que al enfriarse es duro y quebradizo, y tiene un punto de reblandecimiento de 75 a 105°C, medido por el método de la bola y el anillo.

10. El producto resinoso se mezcla entonces con una cantidad de aceite de linaza maleinizado tal, que la mezcla resultante contiene de 100 a 200 l del aceite de linaza maleinizado por cada 100 Kg de resina. Por esto puede decirse que la resina tiene una baja viscosidad.

15. La resina fenólica modificada con aceite anteriormente descrita se mezcla con un disolvente orgánico apropiado carbonhidratado, por ejemplo un disolvente de petróleo, como nafta, o un disolvente aromático como xilol, conteniendo la mezcla resultante un 50% en peso de resina, y un 50% en peso de disolvente.

20. El aceite de linaza maleinizado puede prepararse por reacción entre 100 partes en peso de aceite de linaza, con 3-8 partes en peso de anhídrido maleico a una temperatura de 240°C a 270°C durante un máximo de 4 horas, hasta que se produce un aducto. Entonces se añade un polialcohol en cantidad suficiente para proporcionar de 1 a 1,1 grupos hidroxilo por cada mol de anhídrido maleico presente en el aducto. El polialcohol no debe tener otros grupos reactivos que los grupos hidroxilo. Ejemplos apropiados son el glicerol, etilen-glicol, dietilen-glicol, pentaeritritol, y 1,3

25.



27388510

propileno-glicol, La mezcla con el polialcohol añadido se calienta a una temperatura de 200°C a 270°C durante unas pocas horas para esterificar los grupos carboxilo del aducto linaza-maleato.

5. Un número de ácido de 5 a 12 y una viscosidad de W a Y en la escala de Gardner-Holdt es apropiado para el aceite de linaza maleinizado basado en glicerol.

10. La resina alquídica (A) en solución, y la resina fenólica (B) en solución preparadas como se ha descrito anteriormente se combinan entonces para formar un barniz eléctricamente aislante apropiado para uso en equipos que deban trabajar a temperaturas superiores a 105°C durante períodos sostenidos de tiempo.
15. Las dos resinas pueden combinarse en la proporción de 25-75% en peso de resina alquídica, y 75-25% de resina fenólica. La composición particular elegida depende, naturalmente, del equipo que se deba aislar. La resina alquídica proporciona a la composición flexibilidad y resistencia al calor, y la resina fenólica, termoestabilidad y estabilidad. Por lo tanto, si la resina debe usarse en rotores de alta velocidad, la composición debe estar compuesta en su mayor parte de resina fenólica. Por otra parte, si debe utilizarse en equipos estacionarios, o que deban trabajar a temperaturas extremadamente elevadas, la composición debe contener en su mayor parte, resina alquídica.

En una modificación de este invento, puede



27 1955

añadirse de 0,25% a 0,5%, en peso, de una resina de dimetil-siloxano a la mezcla resinosa alquídico-fenólica, para proporcionar una mejor estabilidad al calor. La adición de la resina de siloxano ha demostrado ser altamente satisfactoria cuando se desea recubrir tela de vidrio y materiales similares con el barniz aislante.

Los resultados más satisfactorios se han obtenido utilizando una resina de dimetil-siloxano, modificada alquídicamente, con una relación fenilo/metilo de 0,6 a 1,2.

El intervalo superior de contenido en resina de siloxano se considera crítico, ya que cuando se encuentra presente más de 0,5% en peso de resina de siloxano, se encuentra dificultad en la gelificación de la mezcla resinosa.

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la práctica de esta invención. Todas las cantidades son en peso, a menos que se especifique otra cosa.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción cerrado, equipado con un agitador, termómetro, y tubo esparcidos de gas inerte, se cargan unas 520 partes de aceite de linaza (refinado con álcalis), 167 partes de glicerol (98%) 68 partes de bental (85% de ácido bcnzoico y 15% de ácido ftálico), y, 0,5 partes de litargirio. En el recipiente se establece una atmósfera de anhídrido



273285

- carbónico. La mezcla se calienta a una temperatura de 240°C, y esta temperatura se mantiene durante una hora, mientras se agita. Entonces se enfría la mezcla hasta unos 200°C mientras se introduce anhídrido carbónico,
5. y se añaden unos 352 g de ácido isoftálico (98%).

La mezcla resultante se calienta entonces suavemente a una temperatura de unos 240°C y se mantiene esta temperatura hasta que la mezcla resultante tiene un número de ácido de 9, aproximadamente.

10. Entonces la mezcla se enfría a unos 200°C y se mezcla con xileno para formar una solución compuesta por un 50% en sólidos y con una viscosidad de F a G en la escala de Gardner-Holdt.

- Se han alcanzado resultados satisfactorios también substituyendo el ácido isoftálico empleado en
15. el ejemplo 1 por ácido tereftálico y mezclas de ácidos isoftálico y tereftálico.

- También pueden alcanzarse resultados satisfactorios substituyendo el aceite de linaza del ejemplo 1
20. por aceite de linaza bruto, aceite de alazor, aceite de tung, aceite de oiticica, y mezclas de estos aceites.

- También son obtenibles resultados igualmente satisfactorios substituyendo el glicerol del ejemplo
25. 1 por trimetilol-propano, trimetilol-etano, u otro trialcohol.

Pueden obtenerse resultados satisfactorios substituyendo el litargirio del ejemplo 1 por óxido



273885

calcico, etilato acídico y ricinoleato lítico.

Pueden obtenerse resultados satisfactorios substituyendo el bental del ejemplo 1 por ácidos benzoico, fenilacético, y ácidos monocarboxílicos.

5. Pueden obtenerse resultados satisfactorios variando el contenido en aceite secante del ejemplo 1, siendo el único requisito que el aceite comprenda de 40% a 55% en peso de la resina resultante.

EJEMPLO 2

10. En un recipiente de reacción cerrado provista de una columna de reflujo y un agitador, se introduce lo siguiente:

	Partes
Paraterbutil-fenol	266,3
15. Di-fenol A	57,8
Formalina (37%)	258
Hidróxido sódico	1,3

20. El recipiente de reacción se calienta hasta que empieza el reflujo a la presión atmosférica, y se continúa el calentamiento bajo reflujo durante unas 1,5 horas. El producto de condensación resultante se enfría a unos 80°C y se añaden 2,8 partes de ácido sulfúrico (35%) para reducir el pH de la mezcla hasta 5, aproximadamente. La mezcla se agita durante
25. unos 15 minutos más, y entonces se deja reposar el producto para permitir la separación de una capa resinosa



273805

de una capa acuosa. Se retira la capa acuosa y se somete la capa resinosa a destilación al vacío para separar de la misma substancialmente toda el agua. La destilación al vacío se continúa hasta que la masa alcanza una temperatura de 130°C a una presión de unos 20 mm de mercurio.

Después de esto se suspende el vacío y se lleva adelante la polimerización de la resina bajo la presión atmosférica y a una temperatura entre 130 y 140°C hasta un punto de reblandecimiento de unos 100°C, medido por el método de la bola y el anillo.

Se añaden, aproximadamente 510 partes de aceite de linaza maleinizado y la mezcla se mantiene a 150°C formando un cordón caliente de 50 mm.

La mezcla se mezcla entonces con xilol para que la mezcla resultante esté formada por un 50% de sólidos.

Pueden obtenerse resultados satisfactorios substituyendo el paraterbutil-fenol y di-fenol A del ejemplo 2 por paraterbutil-fenol, o bien substituyendo el hidróxido sódico del ejemplo 2 por hidróxido potásico. Asimismo variando la cantidad de aceite de linaza maleinizado mientras la cantidad añadida sea de 100 a 210 l de aceite por cada 100 Kg. de resina.

EJEMPLO 3.

Se mezclan bien partes iguales de soluciones



2738650 EN 1007

al 50% de los ejemplos 1 y 2 para formar un barniz eléctricamente aislante. Los ensayos físicos y eléctricos demuestran las propiedades siguientes:

	Viscosidad, Demmler 1, segundos a 25°C	112
5.	Peso específico a 25°C	0,946
	Porcentaje de sólidos	49,6
	Tiempo de secado ASTM a 135°C minutos	15
	Tiempo de gelación a 135°C "	35.
	Dureza al durómetro, torta de 6 horas a 135°C	30-5
10.	Torta de aceite al cabo de 24 horas a 110°C,	
	en aceite	60-50
	Ensayo ASTM de aceite	Positivo
	Resistencia dieléctrica, VPM	
	seco	3 050
15.	húmedo	2.250
	Vida de flexibilidad ASTM a 110°C (sin fallo)	
	horas	3 300
	Vida de flexibilidad a 15° C	
	horas	264

20. EJEMPLO 4

Se añaden 0,3%, en peso, de una resina de siloxano flexible en frío con una relación fenilo/metilo de 0,6 a 1,2 al barniz eléctricamente aislante a alta temperatura del ejemplo 3.

25.



273885

EJEMPLO 5

Se añaden 0,7% en peso de la resina de siloxano del ejemplo 4 al barniz eléctrico de alta temperatura del ejemplo 3. Es imposible gelificar la mezcla resultante.

5.

Ya que pueden realizarse ciertos cambios en la realización del proceso anterior y en el producto de la invención sin apartarse del propósito de la misma, se entiende que la descripción anterior ha de ser interpretada ilustrativamente y no limitativamente.

10.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Procedimiento para la obtención de un barniz eléctricamente aislante resistente al calor, caracterizado por el hecho de calentar a una temperatura de 200°C a 240°C (1) al menos un ácido dibásico seleccionado del grupo consistente en los ácidos isoftálico y tereftálico, y ésteres metílicos del ácido tereftálico, con (2) un polialcohol alifático, y (3) un aceite secante, empleándose estos reactivos en proporciones tales que el aceite secante constituye del 40% al 55%, en peso, del peso total de la resina alquídica, y haciéndose reaccionar esta resina alquídica

15.

20.



273885

- hasta un número ácido de 4 y 15, y adicionar 25 a 75% de la resina obtenida con 75 a 25% del producto de reflujo a 70°C de 90 a 80 moles por ciento de paraterbutil-fenol, (2) de 10 a 20 moles por ciento de difenilol-propeno, y (3) de 1,5 a 2 moles de un aldehído seleccionado del grupo consistente en formaldehído y polímeros del formaldehído en presencia de 0,2% a 5% basado en el peso de los fenoles, de un hidróxido de metal alcalino, neutralizándose y acidificándose entonces el producto de reacción acuoso con un ácido, hasta un pH de 4 a 7, retirando por evacuación al agua del producto de reacción acidulado, calentando y manteniendo el producto a una temperatura de 135°C a 140°C hasta una temperatura de reblandecimiento de 100°C medida por el método de la bola y el anillo, y mezclando entonces aceite de linaza maleinizado en proporción tal que hay de 100 a 210 l de aceite de linaza maleinizado por 100 Kg de producto de reacción, siendo este aceite de linaza maleinizado el producto de la reacción entre 100 partes de aceite de linaza y de 3 a 8 partes de anhídrido maleico a una temperatura de 240°C a 270°C durante un máximo de 4 horas hasta que se produce un aducto, después de lo cual se adiciona un polialcohol alifático en cantidad suficiente para proporcionar de 1 a 1,1 grupos hidroxilo por cada molécula de anhídrido maleico presente en el aducto, no teniendo el polialcohol otros grupos reactivos que los grupos hidroxilo, y se efectúa en-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

273885



tonces una reacción de esterificación entre los radicales del polialcohol y del anhídrido maleico en el aducto mediante calefacción de la mezcla a una temperatura de hasta 270°C por, al menos, una hora.

5. 2. Procedimiento para la obtención de un barniz eléctricamente aislante resistente al calor, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace intervenir en la primera reacción, asimismo un ácido monobásico y el aceite de linaza es adicionado al producto de la segunda reacción en proporciones tales que existen de 210 a 350 litros de aceite de linaza maleinizado por cada 100 Kg de producto.
10. 3. Procedimiento para la obtención de un barniz eléctricamente aislante resistente al calor, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la primera reacción es llevada a cabo en tales condiciones que el número de ácido del producto está comprendido entre 8 y 10.
15. 4. Procedimiento para la obtención de un barniz eléctricamente aislante resistente al calor.
- 20.

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

Barcelona, a 10 de enero de 1962.

Angel HERNANDEZ LOPEZ

p.a.