

288842

24 SEP. 1953

P - 24.476

Rehecha II



288842

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

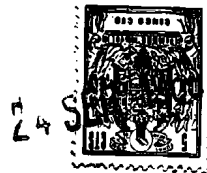
ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT  
BESCHRÄNKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en  
Postfach 107, Witten/Ruhr, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BARNICES DE SECADO  
EN ESTUFA"

5 Es sabido preparar barnices de secado en estufa ha-  
ciendo reaccionar ácido tereftálico y/o ácido isoftálico  
o derivados funcionales de estos ácidos, con mezclas de  
glicoles y alcoholes más polivalentes, especialmente gli-  
cerina, para obtener poliesteres esencialmente lineales  
o poco ramificados, que poseen grupos hidroxilo libres.  
Estos productos pueden ser llevados a un estado infusi-  
ble e insoluble, mediante reacciones de reticulación co-



288842

5 nocidas, como por ejemplo con diisocianatos o con esteres de ácidos metálicos, como por ejemplo titanatos de alcohol. Productos de este tipo se utilizan especialmente como agentes de aglutinación para los barnices aislantes para alambres. Sin embargo, para estas finalidades, no siempre ha demostrado ser suficiente la resistencia al choque térmico de los recubrimientos preparados de la manera descrita.

10 Es sabido, además, preparar recubrimientos resistentes a la temperatura elevada, especialmente para conductores eléctricos, haciendo reaccionar a temperatura baja dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos aromáticos, especialmente dianhídrido del ácido piromelítico, con diaminas aromáticas, eventualmente de varios núcleos, especialmente  
 15 éter 4,4'-diaminodifenílico, en presencia de un disolvente fuertemente polar que no contiene ningún átomo de hidrógeno que reaccione con los grupos anhídrido. Según este procedimiento se obtienen soluciones de poliamidas lineales que posean grupos carboxilo libres vecinos en cada caso a  
 20 los grupos carbonamido. Después de volatilización del disolvente estas poliamidas que contienen grupos carboxilo se transforman, por calentamiento y con separación de agua, en poliimidas esencialmente lineales, las cuales producen recubrimientos insolubles, fusibles solamente con descomposición, de propiedades eléctricas y mecánicas notables.  
 25 Sin embargo, en los productos no endurecidos es desventajosa la circunstancia de que incluso a temperatura más baja no posean más que una limitada capacidad de almacenamiento y, al cabo de un tiempo indeseablemente corto, se  
 30 vuelven inutilizables por gelificación. La idea obvia de

288842

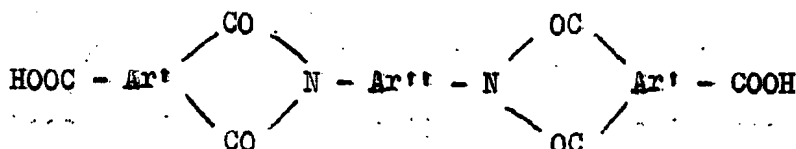
24



bloquear para la reacción de gelificación indeseable, los grupos carboxilo libres de la poliamida disuelta por formación de sales con bases orgánicas, no condujo a una mejora esencial de la estabilidad al almacenamiento.

5 Se ha descubierto ahora que se obtienen barnices de secado en estufa adecuados para recubrimientos resistentes al choque térmico y estables al calor, especialmente para conductores eléctricos, cuando se policondensan de manera conocida y se disuelven en disolventes adecuados, 10 mezclas de dialcoholes y/o alcoholes de más alta valencia y mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos que no forman anhídridos intramoleculares, o derivados funcionales de estos ácidos, y/o ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido de la fórmula general

15



20

en la que significan  $\text{Ar}^I$  < radicales aromáticos, y  $\text{N} - \text{Ar}^{II} - \text{N}$  < radicales diaminas, cuyos grupos amino pueden estar en uno o en diferentes grupos fenileno, y de los cuales eventualmente varios grupos fenileno están condensados, pueden estar unidos entre sí por enlaces C - C, grupos alcohileno o cicloalcohileno o por heteroátomos o grupos que 25 contienen heteroátomos.

30

Añadiendo materiales conocidos de acción reticuladora como endurecedores, se pueden terminar de endurecer por calentamiento los barnices de acuerdo con la invención.

Como ácidos tricarboxílicos aromáticos pueden utili-

288842



zarse, por ejemplo, el anhídrido del ácido trimelítico y el anhídrido del ácido hemimelítico.

5 Como dialcoholes se emplean de acuerdo con la invención, por ejemplo, polimetilén-glicoles; dioles cicloalifáticos, por ejemplo dimetilciclohexano, quinita; dioles aromáticos-alifáticos, como por ejemplo xililén-glicoles o productos de oxietilación de fenoles divalentes, como di-oxietoxi-difenilpropano o di-oxietoxi-benzoles, mientras que como alcoholes más polivalentes entran en consideración por ejemplo glicerina, pentaeritrita, trimetilol-  
10 prano, hexandiol, sorbita y semejantes.

Como disolvente para los policondensados descritos se utilizan, por ejemplo, cresoles, xilenoles, diacetonal-  
15 cohol, acetato de metilglicol, eventualmente en mezcla con hidrocarburos aromáticos.

Para el endurecimiento de los barnices de secado en estufa se utilizan materiales que actúan conocidamente como agentes de reticulación, como titanatos de alcohol o de arilo, sales oleosolubles de Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni,  
20 Sn, Ti, V, Zn, Cd, Pb, Ca, poliisocianatos y los llamados poliisocianatos "enmascarados".

Los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido se obtienen haciendo reaccionar los anhídridos de ácidos tricarboxílicos aromáticos, preferiblemente el anhídrido  
25 del ácido trimelítico, con diaminas aromáticas de la fórmula



30 donde = N - Ar'' - N = tiene la significación arriba indi-

288842



5 cada, en relación molar de 2:1, en frío, eventualmente en presencia de un disolvente inerte, y se calienta el producto de reacción hasta que se ha formado la imida, utilizando el disolvente como medio de arrastre para el agua de reacción separada.

10 Pero ha demostrado ser también realizable, renunciar a la preparación separada de estos ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido, y calentar lentamente y con agitación, la mezcla de reacción que consiste en los alcoholes di- y polivalentes, los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados funcionales, el anhídrido del ácido tricarboxílico y la diamina aromática, en una atmósfera de nitrógeno, hasta la temperatura necesaria para realizar la policondensación. Esta manera más fácil de realizar la reacción se hace posible porque la etapa parcial de reacción que transcurre más fácilmente y que por ello se prefiere, en la mezcla de reacción capaz teóricamente de múltiples transferencias, es la adición de un grupo amino al grupo anhídrido del anhídrido del ácido tricarboxílico, formando un grupo carbonamido y un grupo carboxilo libre en posición orto con respecto a él, y porque dichos dos grupos se transforman fácilmente a temperatura más alta, en un grupo imido, y evidentemente también cuando el grupo carboxilo originalmente libre y vecino del grupo carbonamido está ya esterificado.

30 Este curso de la reacción es sugerido porque permite policondensar una carga consistente en 0,1 moles de tereftalato de dimetilo, 0,1 moles de anhídrido del ácido trimelítico, 0,05 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y 0,25 moles de etilén-glicol, en presencia de cantida-

288842

24 SEP 1961



des catalíticas de trióxido de antimonio y acetato de cadmio, hasta obtener un producto fusible y soluble, con un índice de viscosidad de 0,5 (determinado en mezcla de fenol/tetracloroetano [60 : 40% en peso] a 25°C; 1 g de sustancia en 100 ml de solución). Admitiendo cualquier otro mecanismo de reacción, un producto tan policondensado debía ser ya insoluble e infusible, como consecuencia de su reticulación tridimensional.

Por resistencia al choque térmico se entiende la capacidad de resistencia de la capa aislante de un conductor eléctrico frente a una elevación de temperatura que tiene lugar repentinamente. En los ejemplos indicados se determinó esta propiedad de la manera siguiente:

De acuerdo con la norma DIN 46453 se preparan hélices de alambre barnizado de diversos diámetros, por enrollamiento sobre mandriles. Así se forman películas de alambre con diferentes dilataciones de las fibras exteriores. Las hélices de alambre se calientan ahora durante 15 minutos a 180°C, y se comprueban las grietas de la película de barniz eventualmente formadas. La mejor resistencia al choque térmico la posee aquel alambre barnizado que con mayor dilatación de la fibra exterior, resiste el esfuerzo térmico sin formación de grietas.

#### Ejemplo 1

297 g de tereftalato de dimetilo (1,53 moles), 148 g de un producto de reacción obtenido por cocción durante 30 horas de 2 moles de anhídrido del ácido trimelítico y 1 mol de 4,4'-diaminodifenilmetano en xileno, con separación azeotrópica del agua de reacción, y caracterizado por

288842

24 SE



un índice de acidez de 320 en lugar del índice de acidez de 206 calculado teóricamente para la dicarboxi-diimida correspondiente, correspondiendo a 0,26 moles del producto de reacción, 92 g de glicerina (1 mol) y 83 gramos de etilén-glicol (1,34 moles), se calentaron hasta una temperatura interna de aproximadamente 195 a 230°C, durante 8 horas aproximadamente, agitando, en una atmósfera de nitrógeno y en presencia de 0,8 g de octoato de plomo, manteniendo constante a 100°C aproximadamente la temperatura de los vapores. En el transcurso de la reacción se recogieron 130 ml de un destilado que consistía en el metanol formado en la transesterificación del tereftalato de dimetilo, agua y algo de glicol. La reacción terminó tan pronto como el índice de viscosidad de la resina hubo alcanzado un valor de 0,089, determinado a 25°C por medio de una mezcla de tetracloroetano y fenol que contenía 1 g de sustancia disuelto en 100 ml de solución (60 : 40 % en peso). Se obtuvo una resina de color rojo pardo, dura a la temperatura ambiente y quebradiza, cuyo contenido en producto de reacción de diamina y ácido trimelítico ascendió a un 15% molar del contenido total de ácido dicarboxílico (Resina A).

#### Ejemplo 2

Las proporciones cuantitativas de los participantes en la reacción correspondieron a las del Ejemplo 1, con la excepción de que en lugar del producto de reacción de diamina y anhídrido del ácido trimelítico, se emplearon 100 g. de anhídrido del ácido trimelítico (0,52 moles) y 51,5 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (0,26 moles). La

288842



carga se llevó hasta 195°C en el curso de 2 horas aproximadamente y agitando. Después se procedió como se indicó en el Ejemplo 1 (resina B).

Ejemplo 3

5

Las proporciones cuantitativas de los reaccionantes correspondían a las del Ejemplo 2, con la excepción de que, en lugar del 4,4'-diaminodifenilmetano, se emplearon 64,5 g de la 4,4'-diaminodifenilsulfona (0,26 mol). El procedimiento de preparación correspondió al del Ejemplo 2 (Resina C).

10

Las resinas A, B y C se disolvieron en proporción de 35 partes de resina/45 partes de cresol/19 partes de benceno disolvente/ 1 parte de titanato de butilo polímero, y se sometieron a cocción sobre alambre de cobre de 0,6 mm. de la manera siguiente:

15

- Datos de paso: :
- Longitud del horno : 2,00 m
- Temperatura del horno : 290°
- 20 Pasadas : 8
- Velocidad de retirada : 4,2 m/minuto

20

En la siguiente tabla se resumen los resultados más importantes de los ensayos:

25

	Resina A	Resina B	Resina C
Resistencia a la abrasión según NEMA NW 55-1955, Cifra 5.2.3 [carreras dobles]	45	43	50
Resistencia al choque térmico a 180°C, durante 15 minutos	50%	50%	50%
[Dilatación de las fibras externas]			

288842

24 SEP



	Resina A	Resina B	Resina C
Resistencia a la presión en caliente según DIN 46 453/12.1.	295°C	290°C	320°C
Máxima dilatación de las fibras externas al cabo de 500 horas de envejecimiento a 180°C	13%	25%	40%

5

La dureza de la superficie (dureza al lápiz) de todas las resinas ascendió a 4H; después de mantenerlas durante 30 minutos en etanol, benceno, tricloroetileno, agua y acetato de butilo, a 50°C, valió entre 3H y 4H; y después de mantenerlas en acetona ascendió a B.

10

De estos valores se desprende que las resinas preparadas según la invención, se caracterizan después de la cocción por su notable dureza y resistencia a los disolventes; en comparación con otros barnices aislantes para alambres de la clase de calor F, presentando, además, una resistencia al choque térmico mejorada; ésta está para barnices aislantes de resina tereftálica usuales para alambres para esta clase de calor, a 30 - 40 % de dilatación externa.

15

Los valores eléctricos, como el factor de pérdidas para diferentes frecuencias y temperaturas, y la resistencia del aislamiento en diferentes condiciones, correspondieron aproximadamente a los de los barnices de tereftalato de aislamiento para alambres comparables.

20

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 16 de Octubre de 1962, bajo el Nº C 28.189 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

288842

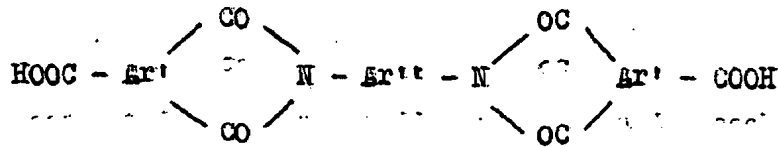
215



NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.º - Procedimiento para la preparación de barnices de secado en estufa adecuados para recubrimientos resistentes al calor, caracterizados por que se policondensan de manera conocida y disuelven en disolventes adecuados, mezclas de dialcoholes y/o alcoholes más polivalentes con ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido de la fórmula general



en la cual Ar<sup>I</sup> <representa radicales aromáticos y >N - Ar<sup>II</sup> - N <representa radicales de diaminas cuyos grupos amino pueden estar en uno o diferentes grupos fenileno y de los cuales eventualmente varios grupos fenileno condensados, pueden estar unidos entre sí por enlace C-C, grupos alcohileno o cicloalcohileno o por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos, eventualmente en mezcla con ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados funcionales de estos ácidos.

2.º - Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que en lugar de los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido se forman éstos en la policondensación

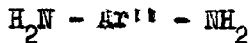
288842

24 S



a partir de los anhídridos de ácidos tricarboxílicos basados en los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imido, y diaminas de la fórmula general

5



10

3a. - Procedimiento de recubrimiento que utiliza como medios de recubrimiento, los barnices de secado en estufa preparados según los puntos 1 a 3, caracterizado por que los barnices de secado en estufa se endurecen totalmente por calentamiento, después de la adición de materiales conocidos, de actividad reticuladora, preferentemente esteres alcohólicos de ácidos metálicos.

15

4a. - Procedimiento para la preparación de barnices de secado en estufa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 SEP. 1963

P. E.

Alberto de Szabarski  
Per/Pden