



293946

MALA REPRODUCCION
POR EFECTO DEL ORIGINAL

293946

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 HERNÁNDEZ LÓPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Farigola, 20, por "PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO DE HILOS METALICOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a hilos metálicos esmaltados y más particularmente a hilos metálicos recubiertos de varias capas de resinas de polivinil-etanal y de resinas poliéster endurecidas.

5. Los hilos para bobinas recubiertos por composiciones a base de polivinil-metanal son bien conocidos. Generalmente se utilizan a temperaturas de funcionamiento inferiores a 105°C y por esta razón se consideran como pertenecientes a hilos de "clase A" según la codificación de aislamiento eléctrico generalmente adoptado. El buen
- 10.

293946



equilibrio que existe entre las excelentes propiedades físicas, químicas y eléctricas de estos hilos metálicos y su coste relativamente bajo, son ciertamente factores importantes que contribuyen a la extensa aplicación del polivinil-metanal en la industria eléctrica.

5.

Es por otra parte bien conocido que el rendimiento de los motores y generadores aumenta considerablemente cuando aumenta la densidad de corriente en los conductores de los devanados de estas máquinas. Por desgracia, una densidad de corriente más elevada crea temperaturas de funcionamiento más elevadas, lo que acorta la

10.

longevidad de los hilos de la "clase A". Sin embargo, teniendo en cuenta las propiedades físicas bien equilibradas de los hilos recubiertos de polivinil-etanal, su bajo precio, su aceptación generalizada, las grandes inversiones efectuadas en la industrial de producción de conductores recubiertos y los inconvenientes de otras clases de hilos propuestas como reemplazo, parece ventajoso e interesante mejorar la calidad de los conductores para bobinas recubiertos de polivinil-etanal y pertenecientes a

15.

la clase A, a fin de hacerlos pasar a una clase superior conservando sus restantes propiedades, como su resistencia al shock térmico.

20.

Otro tipo de esmaltes para hilos metálicos conocido bajo el nombre de ésteres del ácido tereftálico, ha encontrado una cierta aplicación en los conductores para bobinas de la clase B o de la clase F, destinados a las temperaturas hasta 130 y 155°C, respectivamente. Des-

25.

293946

116 No.



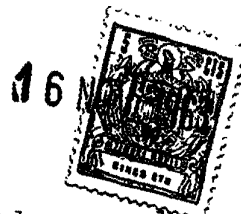
5. graciadamente, estos hilos presentan ciertos inconvenientes como una mediocre resistencia al shock térmico, una corta longevidad dieléctrica a las temperaturas extremas, por ejemplo 300°C, y una mediocre estabilidad frente la hidrólisis.

10. Se sabe igualmente que la impregnación por medio de barniz a base de poliésteres puede mejorar la duración útil (longevidad) al calor de los productos recubiertos de polivinil-etanal. Con todo, a causa de las diferencias en la composición química, la solubilidad y la viscosidad entre los barnices y los esmaltes, los barnices no permiten obtener la mejora buscada por la invención y además tienen el inconveniente de que deben aplicarse después del bobinado de los motores y generadores.

15. Así, la presente invención tiene por objeto aumentar la duración útil (longevidad) al calor de los conductores cubiertos de polivinil-etanal para bobinas, de forma que funcionen eficazmente a temperaturas de funcionamiento de hasta 130°C (clase B) y 155°C (clase F).

20. Igualmente se propone proporcionar recubrimientos orgánicos para conductores eléctricos de clase B y de clase F, dichos recubrimientos no siendo voluminosos y sí susceptibles de resistir a la abrasión y someterse al bobinado a la máquina.

25. La invención se propone además proporcionar capas aislantes para conductores para bobinas de clase B y de clase F con un comportamiento satisfactorio al shock térmico.



293946

- Esto se obtiene aplicando una delgada capa de esmalte de poliéster tereftálico sobre un recubrimiento de base constituido por un esmalte de polivinil-etanal, o de un polivinil-etanal modificado. Se obtienen grandes mejoras de la estabilidad térmica sin tener ciertos inconvenientes que se presentan cuando se utilizan los poliésteres solos. El conductor esmaltado que se obtiene así posee a 300°C una estabilidad térmica superior a la de los conductores esmaltados con poliésteres o polivinil-etanal, mientras que se conservan las buenas características de resistencia al shock térmico de los conductores esmaltados con polivinil-etanal. Así, superponiendo un esmalte de poliéster y un esmalte de polivinil-etanal sobre un conductor metálico, se produce un efecto de sinergia. Esto es extraordinariamente interesante y sorprendente ya que, contrariamente a lo que produce la superposición, la mezcla de los dos esmaltes y el recubrimiento del conductor con la mezcla no produce la mejora deseada.
5. 10. 15.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención pero no son limitativos.

20.

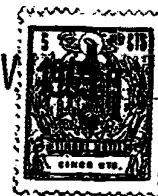
Así, aunque se haya encontrado práctico y cómodo efectuar el recubrimiento como se indica aquí por medio de preparaciones o mezclas de constituyentes convencionales conocidos y disponibles en el comercio, no debe suponerse por ello que la invención queda circunscrita a ello.

25.

EJEMPLOS 1 a 6

Se utiliza cuatro esmaltes conteniendo una re-

16 NOV



293946

sina de polivinil-etanal y tres esmaltes de tipo poliéster. La tabla 1 muestra las composiciones de estos esmaltes, en partes en peso de productos sólidos.

Constituyentes:	Esmalte						
	A	B	C	D	E	F	G
Polivinil-metanal	100	100	100	100			
Resina Fenólica	50	40	10	40			
Poliuretano H		10	60	45			
Melamina-formaldehido			7,5	7,5			
Poliéster tereftálico, resina J					100		
" " " K						100	
" " " L							100
Poliuretano M					29,3		
Ácido cresílico	250	250	250	227	242	240	240
Hidrocarburo disolvente	500	500	500	518	60	60	60

Los constituyentes y barnices-esmaltes que se acaba de mencionar son bien conocidos en el mercado.

20. El polivinil-metanal utilizado contiene 10,5% de grupos acéticos calculados en acetato de polivinilo, 6% de grupos hidroxilos calculados en alcohol polivinílico y 83,5% de grupos metanal, calculado por diferencia en polivinil-metanal. La resina fenólica es un producto de reacción soluble, fusible y endurecible por el calor, de

25. 100 partes de cresol, 60 partes de metanal y 3,2 partes de etanolamina en solución en ácido cresílico comercial. El poliuretano H es el producto de reacción unido al fenol de una molécula de trimetilol-propano con tres moléculas

293946



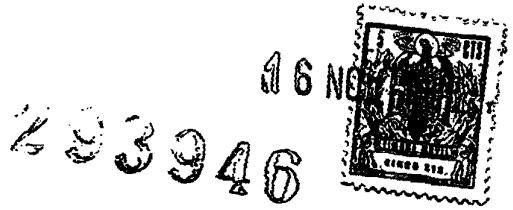
de una mezcla conteniendo alrededor de 80% de 2,4-diisocianato de tolileno y alrededor de 20% de 2,6-diisocianato de tolileno. La resina melamina-formaldehido es un producto de condensación de peso molecular relativamente bajo, butilado y con plastificante interno, de una molécula de melamina con 3,5 moléculas de metanal y 0,5 moléculas de toluensulfonamida.

5. El poliéster tereftálico J es el producto de reacción del ácido tereftálico con etilen-glicol y glicerina, el poliéster K es una resina completamente análoga, salvo que una parte de glicerina está reemplazada por pentaeritritol en su preparación. El tercer poliéster utilizado, el poliéster L, es un tereftalato de polietileno lineal preparado a partir de sólo ácido tereftálico y glicol. El poliuretano M es el producto de adición fenólica del trímero del diisocianato de tolileno. Por último, los dos últimos constituyentes utilizados en la preparación de los esmaltes utilizados en los ejemplos siguientes, son ácido cresílico y nafta disolvente comerciales.

10. Apenas hay nada que decir sobre los esmaltes A a G descritos en la tabla 1; los especialistas los reconocerán fácilmente.

15. Estos esmaltes se aplican sobre alambre de cobre del nº 18 (1,023 mm) por un medio usual de recubrimiento, siendo endurecida cada capa haciendo pasar el alambre, después de la inmersión, a una estufa vertical de 3,6 metros de altura a una temperatura de endurecimiento de

20. 25.



- 350°C, a una velocidad variable entre 3,6 y 5,4 metros de alambre por minuto. Se utiliza un dispositivo de aplicación que permite aplicar el número deseado de capas de base y de capas superficiales en una operación continua.
5. Los esmaltes de control A a F incluso se aplican en seis capas sucesivas a fin de obtener un recubrimiento grueso, es decir, un conductor metálico aislado con un diámetro superior en unas 75 micras al diámetro del conductor desnudo inicial. El esmalte G de tereftalato de politeno no se utiliza en esta serie de control porque, simplemente, no ha sido concebido para formar por sí mismo un esmalte; parece que su inaptitud química a reticularse afecta ciertas propiedades que son esenciales para un buen conductor para bobinas, a saber, la resistencia a la abrasión y a los disolventes, por ejemplo. Los nuevos recubrimientos aislantes de los últimos ejemplos se obtienen con la ayuda de cuatro capas de una resina de polivinil-metanal (A,B,C o D) y de dos capas de un esmalte de poliéster (E,F o G), dispuestas sobre o bajo las capas de polivinil-
10. -etanal.
- 15.
- 20.

El ensayo de los alambres esmaltados se efectúa por el procedimiento convencional. Realizándose que, como se ha mencionado, apenas se notan diferencias significativas entre las propiedades mecánicas, químicas y eléctricas de los nuevos conductores y las de los recubiertos con polivinil-etanal, no se describirán los procedimientos utilizados para los ensayos concernientes a estas propiedades.

25.

293946

16



5. Es evidente que los especialistas podrán poner en práctica el procedimiento de la invención según numerosas maneras distintas de las proporcionadas por los ejemplos sin apartarse del cuadro ni del espíritu de la invención.

10. Así, los polivinil-etanal utilizables en la invención se obtienen por acetalización de ésteres polivinílicos, de ésteres polivinílicos parcialmente hidrolizados o de ésteres polivinílicos completamente hidrolizados según los procedimientos bien conocidos.

15. Los polivinil-etanal contienen normalmente un cierto número de grupos aldehído y pueden contener un cierto número de grupos éster según el grado de hidrolización y las reacciones de acetalización. Las resinas preferidas son las que contienen, en peso, alrededor de 1 a 35% de grupos éster calculados en éster polivinílico, de unos 3 a 15% de grupos hidroxilo calculados en alcohol polivinílico, siendo el resto esencialmente grupos acetales de aldehídos. En los polivinil-metanal del comercio utilizados

20. en los ejemplos, los grupos éster son grupos acéticos.

Aunque se prefiere el formaldehído como agente acetalizando, a causa de su mayor reactividad, el procedimiento puede ponerse en práctica con ayuda de acetaldehído, de propionaldehído, de butiraldehído y de sus mezclas. Puede igualmente utilizarse aldehídos alifáticos superiores, así como aldehídos aromáticos.

25.

Las resinas de fenol-aldehído utilizadas en estas composiciones son productos de condensación de un

16 NOV

293946



- fenol y un aldehído, solubles y endurecibles por el calor. Generalmente se preparan por reacción de una molécula de un fenol con 0,7 a 2 moléculas de un aldehído inferior en condiciones alcalinas. Se puede utilizar el acetaldehído, el propionaldehído y el butiraldehído así como otros aldehídos, pero usualmente se da preferencia al formaldehído por razón de su mayor reactividad. Puede utilizarse una variedad de fenoles, como los monofenoles, por ejemplo el fenol, cresoles, xilenoles, etilfenol, p-terc-butilfenol, otros alquil-fenoles, etc., y sus mezclas.

5. Los poliuretanos utilizables son los poliisocianatos bloqueados por medio de compuestos orgánicos conteniendo al menos un átomo de hidrógeno activo. Estos agentes de bloqueo deben separarse a las temperaturas de endurecimiento del esmalte para proveer grupos isocianicos libres en vistas a la reticulación de las composiciones resinosas del esmalte.

10. Entre los compuestos con hidrógeno activos apropiados se encuentran fenoles, como el fenol, cresol, xilenoles, etc., aminas secundarias aromáticas, mono y polialcoholes, aminas, lactamas, enoles y mezclas de estos compuestos. Los agentes de bloqueo preferidos son aquellos en los que sobre un anillo aromático se encuentra fijado un grupo hidroxilo.

20. La clase más simple de poliisocianato utilizable puede representarse por la fórmula $R(-N=C=O)_n$ donde R representa un radical hidrocarburo alifático que contiene hasta 8 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromá-

16 NOV

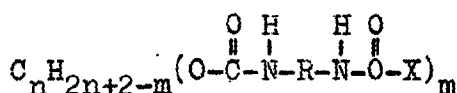
293946



5. donde R es un radical hidrocarburo aromático que contiene hasta 13 átomos de carbono o un derivado de sustitución alcohólica de dicho radical. Los grupos isocianato son bloqueados con ayuda de un compuesto con átomos de hidrógeno activos. El poliuretano H de los ejemplos es característico de esta clase.

10. La otra clase preferida de poliuretanos está constituida por productos de reacción bloqueados de un polialcohol con un diisocianato de arileno. Los polialcoholes son en general limitados a los compuestos conteniendo menos de 16 átomos de carbono y cuando se utilizan en esmaltes para alambres metálicos no deben contener de preferencia más de 10 átomos de carbono. Ejemplos de estos alcoholes son el etilenglicol, propilenglicol, glicerina,

15. trimetilolpropano, pentaeritritol, hexanotrioles, etc., Esta clase de poliuretanos preferidos se ilustra por la fórmula general:



20. donde R representa un radical fenileno, metilfenileno, naftaleno, o metilnaftaleno, X representa un grupo fenilo o alquilfenilo, conteniendo dicho grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, M es un número entero superior a 1 pero inferior a n, y n es un número entero de 2 a 10. El poliuretano M de los ejemplos pertenece a esta clase.

25.

Las resinas de melamina utilizables en las composiciones para esmaltar alambres metálicos según la inven-

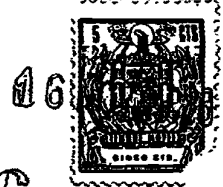


293348

- ción pueden elegirse en la clase genérica de los productos de condensación aldehídicos resinosos de la melamina solubles en los líquidos orgánicos usados como disolventes de los constituyentes resinosos de los esmaltes. Los
5. compuestos utilizables de melamina comprenden los derivados de la melamina como el melam y el melem. Los productos de condensación aldehído-melamina son bien conocidos y pueden ser formados por reacción de uno a seis moles de aldehído con un mol de melamina. La solubilidad del producto de condensación aldehído-melamina se obtiene generalmente por reacción ulterior del producto de reacción con un alcohol o por co-condensación de la melamina y el aldehído en presencia de un alcohol.
- 10.

- Los aldehídos utilizables son los alifáticos, aromáticos cíclicos y heterocíclicos comprendiendo el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, valerialdehído, octaldehído, benzaldehído, cinamaldehído, fural, etc.,
- 15.

- Los alcoholes utilizables comprenden alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, nitrados y aminados, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, pentanol, octanol, alcohol láurico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, ciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol cinámico, alcohol alílico, 2-nitro-1-butanol,
- 20.
25. 2-nitro-2-metil-1-propanol, 2-nitro-2-metil-1,3-propanodiol, 2-nitro-2-etil-1,3-propanodiol, triquis-(hidroximetil)-nitrometano, 1butanol-2-amina, 2-metil-1-propanol-2-amina, gamma-metil-1,3-propanodiol-2-amina, 2-etil-1,3-



293946

5. -propanodiol-2-amina, triaquis-(hidroximetil)-metanoamina, etc., Eventualmente pueden utilizarse mezclas de dos o más alcoholes. Las cantidades molares de alcohol que se hacen reaccionar son generalmente iguales o superiores a la cantidad molar de formaldehído.

10. Las resinas de melamina preferidas son las que resultan de la reacción ulterior de los reactivos melamina-aldehído alcohol con una arilsulfonamida. Estos productos son igualmente bien conocidos y pueden obtenerse por co-condensación de todos los reactivos indicados. Las aril-sulfonamidas interesantes comprenden la bencen-sulfonamida y sus derivados de substitución en el núcleo como las toluen-sulfonamidas, las clorobencen-sulfonamidas, las nitroben-ce-sulfonamidas, etc.,

15. Por razones de economía y disponibilidad, se prefiere utilizar los productos de co-condensación de la melamina, de la toluen-sulfonamida, del formaldehído y del butanol. Las proporciones de los reactivos pueden variar entre los límites de un mol de melamina por 0,1 a 1,0 mol de toluen-sulfonamida y 1 a 6, o más, moles de formaldehído.

20. Puede utilizarse un exceso de formaldehído. La toluen-sulfonamida puede ser uno cualquiera de sus isómeros orto, meta o para, o una mezcla de dos isómeros o más.

25. En la invención puede utilizarse una cualquiera de las resinas poliéster producto de reacción del ácido isoftálico o tereftálico con una mezcla de 30 a 70% en peso de un polialcohol con al menos tres grupos hidroxilo y 70 a 30% en peso de un alfa-omega-diol, 20 a 100% de este

16M



293946

diol estando constituido por una molécula de 4 o 5 átomos de carbono y el resto (si existe) por etilenglicol, o por calentamiento de 25 a 56 equivalentes por ciento de un éster alquílico inferior del ácido tereftálico o isoftálico, 15 a 46 equivalentes por ciento de etilenglicol y 13 a 44 equivalentes por ciento de un polialcohol que tenga al menos tres grupos hidroxilo por molécula.

El factor que limita la aplicación de este tipo de poliéster en la invención es la disponibilidad de grupos hidroxílicos libres para la reacción con los poliisocianatos cuando ésta se desea.

Otro tipo de resina poliéster aplicable con éxito está ilustrado por el motivo monómero de forma general:



donde R es un radical aromático o alquilaromático conteniendo 6 a 16 átomos de carbono, menos de 6 de los mismos provistos de grupos hidroxilo, y n es un número entero superior a 1 e inferior a 8. Estos poliésteres lineales se preparan ordinariamente por transesterificación de un éster arílico o alcohólico inferior de un ácido dicarboxílico con un glicol. Son igualmente utilizables de forma ventajosa otras formas activadas de ácidos

Algunos de los recubrimientos resinosos de acuerdo con la invención son los productos de reacción sólidos, endurecidos a una temperatura de 250 a 450°C, de 100 partes en peso de un polivinil-etanal, 5 a 100 partes de una

293946



- resina de fenol-aldehido y, si se desea, 20 a 200 partes de un poliuretano con o sin 0,5 a 20 partes de una resina de melamina. Otros recubrimiento pueden contener, para 100 partes de una resina poliéster, 0 a 40 partes de un poliuretano.
5. El mejor conjunto de propiedades necesarias para el conductor metálico aislado se obtiene por aplicación de resinas de polivinil-etanal que contienen, por 100 partes de polivinil-etanal, 10 a 80 partes de una resina de fenol-aldehido, 10 a 80 partes de un poliuretano y 0,5 a 20 partes de una resina de melamina, y de resinas poliéster que contiene, por 100 partes de poliéster, 10 a 50 partes de un poliuretano. Las composiciones reales formuladas para cada alambre metálico pueden variar entre estos límites y dependen del número y tipo de las resinas constituyentes utilizadas y de las propiedades finales deseadas.
- 10.
- 15.

- Aunque después del examen de los resultados dados en cada ejemplo, parecería razonable concluir que las propiedades mejoradas del hilo metálico recubierto por medio de una combinación de esmaltes no se obtienen más que cuando todas las capas de poliéster son contiguas, no parece que sea así, ya que un alambre recubierto de capas aislantes dispuestas alternadas, a saber, cuatro capas de resina de polivinil-metanal entre dos capas de resina de poliéster, presenta la longevidad a 1 kV y a 300°C, inhabitualmente larga y que se atribuye al efecto de sinergia creado por la combinación de los esmaltes. En cuanto a las mejoras del comportamiento al shock térmico, éstas no dependen
- 20.
- 25.



293946

16 NOV

manifiestamente del orden de depósito de las diferentes resinas.

5. Otro factor que parece intervenir de manera clara en el efecto de sinergia de las asociaciones de esmaltes según la invención es la presencia de poliisocianatos orgánicos. Se ha constatado que las mejores combinaciones de resinas eran aquellas en que cada uno de los dos esmaltes contenía estos compuestos. Se sabe naturalmente que la función del isocianato es reticular la resina que la contiene pero esta explicación del mecanismo por el que una resina particular se mejora no explica, por sí misma, el efecto de sinergia observado en las combinaciones de capas de diferentes resinas, dado que en ausencia de isocianato se manifiesta un cierto efecto sinérgico.
10. El número preferido de capas de resinas es de cuatro para las resinas de acetaldehído y de dos para las resinas poliéster. No obstante, la invención no se limita a estos valores óptimos. En ciertos casos se obtienen hilos metálicos con propiedades satisfactorias con una capa aislante de un espesor de 2,5 a 100 micras, lo que en cierta medida es función del diámetro del hilo y de la viscosidad del esmalte líquido aplicado en dos a catorce capas. En cuanto al número particular de capas de un esmalte particular, no se restringe a cuatro y a dos. Así, las combinaciones de cinco capas de resinas de polivinil-etanol y una capa de poliéster han revelado un efecto de sinergia interesante; además, por ejemplo en el caso de una capa de poliéster modificado por un poliuretano sobre cin-
- 15.
- 20.
- 25.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

293946 16 NO



5. co capas de polivinil-metanal modificado por una resina fenol-aldehído, una resina melaminaaldehído y un poliuretano, son excepcionalmente mejoradas de una forma inexplorable otras propiedades interesantes aparte de las térmicas; en este caso particular se obtiene una resistencia a la abrasión asombrosamente alta.

10. Estas combinaciones de capas de esmalte pueden ser aplicadas sobre hilos metálicos de un diámetro cualquiera, sobre diversos metales y sobre otras materias. Este procedimiento de recubrimiento puede utilizarse en otras aplicaciones no eléctricas, cuando se desee que el recubrimiento terminado sea resistente a los productos químicos, estable al calor y tenga un aspecto liso, tenacidad, adherencia a los metales, resistencia a la abrasión y resistencia a los disolventes.

15. Como de costumbre, pueden incorporarse otras materias, como cargas, plastificantes agentes colorantes, etc.,

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

20. 1. Procedimiento para el esmaltado de hilos metálicos; caracterizado esencialmente por el hecho de hacer pasar el alambre por dos composiciones líquidas que comprenden esencialmente, en partes en peso: en una de ellas

16 NOV

293946



- hecho de que la primera composición comprende: 100 partes de un polivinil-metanal que contiene alrededor de 10,5% de grupos acéticos calculados en acetato de polivinilo, aproximadamente 6% de grupos hidroxilo calculados en alcohol polivinílico y aproximadamente 83,5% de grupos metanal calculados por diferencia de polivinil-metanal; 5 a 45 partes de un producto soluble, fusible, endurecible por el calor y resultante de la reacción entre aproximadamente 100 partes de cresol, aproximadamente 60 partes de formol y aproximadamente 3,2 partes de etanolamina; 40 a 65 partes del producto de adición fenólica de aproximadamente una molécula de trimetilolpropano y aproximadamente tres moléculas de diisocianato de tolileno; 2,5 a 12,5 partes del producto de condensación butilado con plastificante interno de aproximadamente una molécula de melamina, aproximadamente 3,5 moléculas de formaldehído y aproximadamente 0,5 moléculas de para-toluen-sulfonamida; 200 a 750 partes de ácido cresílico; 0 a 600 partes de nafta disolvente; y la segunda posición: 100 partes de una resina que contiene un grupo hidroxílico libre, formado por un producto de condensación de ácido tereftálico, de glicol y de glicerina; 10 a 500 partes del producto de adición fenólica del trímero del diisocianato de tolileno; 200 a 500 partes de ácido cresílico; 0 a 100 partes de nafta disolvente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

3. Procedimiento para el esmaltado de hilos metálicos.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en

16 NOV



293946

la presente memoria descriptiva que consta de veinte
hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 16 de noviembre de 1963

Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

p.a.

I. PONTI

P.P.