

F 8 JUL 1954



No 301804

301804

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
"DE POLIESTERES DE FTALATO".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York), 1, River-Road.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.

(P. 2.085, A-R).
(Docket 15D-3371).

301804

- 8 JUL



Este invento se refiere a resinas sintéticas de poliéster y al empleo de estas composiciones como aislamiento eléctrico, especialmente como dieléctrico o aislamiento sobre dispositivos eléctricos, por ejemplo, condensadores, motores, generadores,

- 5.- res, conductores, etc. Más especialmente, este invento se refiere a resinas de poliéster que pueden ser curadas al calor, a los productos curados al calor obtenidos de ellas, y a aislamiento eléctrico que comprende los productos curados al calor. Las composiciones curables al calor de este invento comprenden un poliéster de ftalato de un bis(hidroxifenil)alcano en el cual el grupo alcano contiene de 1 a 5 átomos de carbono y el radical ftalato del poliéster es de 50 a 100 moles por ciento de radicales de isoftalato y de 50 a 0 moles por ciento de radicales de tereftalato, estando dicho poliéster
- 10.- co-esterificado con un ácido difenólico en cantidad de 1 a 15 moles por ciento referida a los moles totales de bis(hidroxifenil)alcano y ácido difenólico.

- Las resinas sintéticas se han usado durante muchos años como materiales eléctricamente aislantes en forma de productos moldeados, productos estratificados y como revestimientos sobre conductores eléctricos. Los materiales fibrosos y los tejidos se han usado en forma de cintas, hojas, etc. impregnados con diversas resinas sintéticas y se han usado como tales en forma de cintas de arrollamiento que se han curado por calor
- 20.- después de haber sido arrolladas en su sitio en el dispositivo
- 25.-



eléctrico, o han recibido la forma de artículos estratificados para lo cual una pluralidad de hojas han sido estratificadas conjuntamente bajo calor y presión para obtener un producto curado o fijado por calor que luego se usa para aislar dos o más conductores eléctricos uno de otro en forma de aislamiento de ranuras, o de bloques para terminales, en dispositivos eléctricos.

Las diversas resinas sintéticas se han usado solas o en la forma de esmaltes o barnices para aislar conductores eléctricos por recubrimiento por extrusión o inmersión del conductor eléctrico con la resina sintética.

Con el desarrollo de aparatos eléctricos que funcionan a temperaturas más altas que antes, muchas de las resinas sintéticas previamente usadas han demostrado ser insatisfactorias debido a su incapacidad para resistir las más altas temperaturas de trabajo. De las resinas sintéticas, sólo las resinas curables al calor o termo-estables han demostrado ser satisfactorias en aplicaciones que requieran una exposición continuada por encima de 100°C, porque no fluyen a las altas temperaturas y, por consiguiente, impiden que los conductores eléctricos se toquen entre sí, lo que tendría como resultado el establecimiento de corto-circuitos y el fallo del equipo eléctrico. La salida de potencia de dispositivos eléctricos, por ejemplo, motores, generadores o transformadores, de un tamaño dado, puede aumentarse incrementando la densidad de corriente en los alambres de tales dispositivos. El aumento inherente en temperatura debido a la mayor densidad de corriente aumenta la temperatura de trabajo del equipo. La necesidad de un aislamiento para temperaturas aún mayores se ha desarrollado con el fin de satisfacer la exigencia de equipos

301804



- capaces de trabajar a estas más altas temperaturas, por ejemplo, de hasta 155°C por lo menos. La necesidad de un aislamiento que resista el trabajo continuado a temperaturas de al menos 155°C para el recubrimiento de alambres, por ejemplo,
- 60.- de cobre o de aluminio, que han de usarse en tales dispositivos, es en extremo crítica porque tales conductores no sólo deben poder resistir la exposición continuada a la temperatura, sino que deben aguantar también a extremas sollicitaciones de índole mecánica, eléctrica y térmica. Así, los alambres aislados a emplear como arrollamientos de bobinas en
- 65.- aparatos eléctricos se hacen en general en máquinas bobinadoras automáticas o semi-automáticas que, por su propia naturaleza, doblan, tuercen, estiran y comprimen el alambre aislado en su funcionamiento. Después de que han sido arrolladas las bobinas, es práctica común revestirlas de nuevo
- 70.- con una solución de esmalte que contiene disolventes tales como cetonas, alcoholes, fenoles y fenoles sustituidos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y compuestos de carbono halogenados. El aislamiento inicial sobre el alambre debe
- 75.- ser resistente a estos disolventes. A fin de conservar espacio en los aparatos eléctricos, es esencial que las espiras individuales que componen las bobinas se mantengan en íntima proximidad entre sí. A causa de la proximidad de las espiras y del hecho de que puede haber grandes gradientes de
- 80.- potencial entre espiras adyacentes, es necesario que las resinas empleadas como aislamiento del alambre tengan una elevada resistencia dieléctrica, no fluyan y sean térmicamente estables para impedir corto-circuitos entre bobinados adyacentes. Además de resistir las elevadas temperaturas con que se
- 85.- tropieza en el funcionamiento de aparatos eléctricos, el ais-



lamiento eléctrico debe ser capaz de resistir sollicitaciones mecánicas y vibraciones que ocurren a veces en el funcionamiento de los dispositivos.

- En el pasado, se han hecho muchos intentos para preparar
- 90.- aislamiento y especialmente conductores aislados que satisfagan todas las exigencias mecánicas, químicas, eléctricas y térmicas del aislamiento para altas temperaturas al tiempo que sean todavía económicamente factibles. Puesto que en los equipos eléctricos, por ejemplo, motores, generadores y transformadores, la mayor cantidad de aislamiento sea usualmente para aislar el alambre y para sumergir después las bobinas arrolladas y puesto que el alambre forma una cantidad preponderante del volumen del equipo eléctrico, el coste del aislamiento de los conductores eléctricos es un factor muy importante en el coste total del equipo eléctrico. Si el coste es demasiado alto, será poco práctico usar dichos conductores eléctricos aislados cualesquiera que sean las propiedades del aislamiento, salvo para aplicaciones muy especializadas. Otro factor en el coste del equipo es el coste del disolvente usado para disolver la resina para hacer el barniz. Puesto que los disolventes no son recuperados, los materiales resinosos deben ser capaces de ser disueltos en disolventes baratos.
- 100.-
- 105.-

- A causa de las propiedades requeridas para hacer un aislamiento comercialmente factible, para altas temperaturas, se han probado sin éxito muchos materiales resinosos bien conocidos que se han empleado satisfactoriamente para aplicaciones a temperatura más baja. Las resinas más satisfactorias desde un punto de vista de su baratura, así como de sus propiedades eléctricas, han sido las resinas del tipo poliéster basadas en un ácido dibásico y un alcohol divalente, que llevan incor-
- 110.-
- 115.-

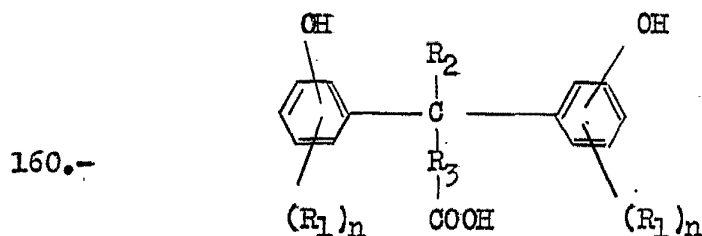


- porado en ellas un material polifuncional, por ejemplo, ya un ácido polibásico con al menos tres grupos carbonilo, ya un alcohol polivalente con al menos tres grupos hidroxilo, para hacer termoestable la composición resinosa. Desgraciadamente, la incorporación de estos materiales polifuncionales, por ejemplo, un ácido tricarbóxico o un alcohol trivalente, en cantidad suficiente para actuar como único agente de reticulación para dar un producto curado de propiedades satisfactorias, hace que los materiales resinosos que los contienen estén muy expuestos a gelificación, no sólo durante la preparación, lo que limita el peso molecular que puede obtenerse durante la fabricación de la resina, sino también durante el almacenaje del barniz terminado antes de su aplicación y uso. Por consiguiente, sería de desear obtener un material polifuncional que actuara, no sólo como material difuncional, es decir, con solo dos grupos reactivos, durante la preparación del poliéster, sino que actuara como material trifuncional o de mayor funcionalidad durante la operación de curado.
- 120.-
- 125.-
- 130.-
- 135.- Con el fin de satisfacer los requisitos de alta temperatura del empleo final, sería muy deseable usar un poliéster completamente aromático, pero, desgraciadamente, los poliésteres completamente aromáticos son solubles sólo en disolventes costosos y usualmente sólo lo son si el disolvente es mantenido a temperaturas de 200°C o más, a menos que sea modificado adecuadamente con un ingrediente co-esterificable para producir copoliésteres especiales que sigan siendo solubles en los disolventes especiales incluso a temperatura ambiente. Inesperadamente, hemos descubierto ahora que ciertos esteres
- 140.-
- 145.- ftalato de bis(hidroxifenil)alcanos, cuando se co-esterifican

301804-8 JUL



con un ácido difenólico con muy solubles a temperatura ambiente en disolventes comunes y pueden curarse por el calor para dar un aislamiento termoendurecido capaz de usó continuado a temperaturas de hasta 155°C y con todas las demás propiedades físicas y eléctricas de un aislamiento de la clase F. Estas composiciones con poliésteres ftalato de un bis(hidroxifenil)alcano en el que el grupo alcano contiene de 1 a 5 átomos de carbono y el radical ftalato del poliéster es, desde 50 a 100% molar, radicales isoftalato y, desde 50 a 0% molar, radicales tereftalato co-esterificados con un ácido difenólico que corresponde a la fórmula



donde n es uno de los números enteros 0, 1, 2, cada R₁ es un radical alcoholo inferior, por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono y, preferiblemente, 1 a 4 átomos de carbono, R₂ es un radical alcoholo que tiene cualquier número de átomos de carbono pero, preferiblemente, de 1 a 18 átomos de carbono y, en general, es un radical alcoholo inferior, por ejemplo, con 1 a 8 átomos de carbono, R₃ es un radical alcoholeno que contiene al menos 2 átomos de carbono y con cualquier número de átomos de carbono, y con cualquier número de átomos de carbono, pero preferiblemente con 2 a 18 átomos de carbono y es, en general, un radical alcoholo inferior, por ejemplo, con 2 a 8 átomos de carbono, y el grupo hidroxilo está en la posición para cuando n es 0, en una cantidad de 1 a 15 moles por ciento referida a los moles totales de bis(hidroxifenil)alcano y

301804

- 8 JUL



ácido difenólico. Es fácilmente evidente que no hay sustituyentes R_1 cuando n es cero.

Estos poliésteres son completamente solubles a temperatura ambiente en concentraciones de hasta 15 a 20 por ciento en peso o más en disolventes fácilmente disponibles tales como los cresoles, mezclas de cresoles, vendidas como ácido cresílico, así como mezclas de cresol o ácido cresílico con bifenilo o éter difenílico. El ácido difenólico funciona aparentemente primordialmente como material difuncional, al parecer por esterificación de sus dos grupos hidroxilo sin provocar gelificación durante la preparación del poliéster en solución antes de que se obtenga el peso molecular requerido. Sin embargo, cuando estos poliésteres son aplicados a un sustrato y son calentados a temperaturas de 250°C hasta la temperatura de descomposición de la composición en ausencia de disolvente, o con simultánea evaporación del disolvente, el grupo carboxilo del ácido difenólico co-esterificado actúa como agente de reticulación por reacción con grupos hidroxilo libres o sus esteres monocarboxílicos de alcohol inferior presentes en el poliéster, para hacer al poliéster insoluble e infusible. Aunque una cantidad tan pequeña como 0,1% del ácido difenólico causará algo de reticulación, hemos encontrado que es deseable usar al menos 1 por ciento molar referido a los moles totales del bis(hidroxifenil)alcano y el ácido difenólico para obtener un producto termoendurecido, totalmente reticulado. Las concentraciones mayores de 5 y de hasta 15% molar sobre la misma base tienen cierta tendencia a gelificar si se calientan durante períodos prolongados de tiempo a la temperatura de reacción de modo que no pueden hacerse reaccionar hasta un peso molecular tan alto como los poliésteres

8 JUL '38

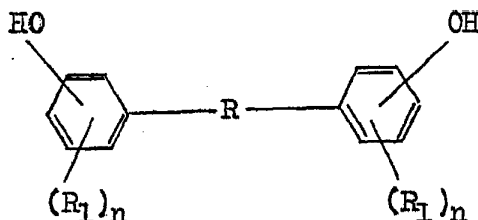


- que contienen de 1 a 5% molar, valor que produce el material más flexible y estirable necesario para su empleo como esmalte para alambres. Sin embargo, tales productos pueden hacerse con peso molecular lo bastante alto para su empleo como aislamiento de otros tipos. Las concentraciones de ácido difenólico mayores de 15% molar sobre la misma base hacen que el poliéster quede expuesto a gelificación durante su preparación, de modo que sólo pueden obtenerse pesos moleculares bajos en el producto, que durante la preparación se vuelve quebradizo y, por consiguiente, mucho menos adecuado para aislamiento eléctrico. Por tanto, para obtener productos con la flexibilidad y extensibilidad óptimas y los pesos moleculares máximos, tales como se requieren cuando el poliéster se usa para esmalte de alambres, la cantidad de ácido difenólico usada debe estar dentro de la gama de 1 a 5% molar referida a los moles totales de bis(hidroxifenil)alcano y ácido difenólico. Los poliésteres que contienen cantidades mayores de ácido difenólico de hasta 10% molar son adecuados como barnices para recubrir bobinas de alambre aisladas con la resina que contiene la cantidad menor de ácido difenólico, como impregnantes para hacer material estratificado y cintas para bobinar, usándose el poliéster para impregnar materiales fibrosos y tejidos. Además, los conductores eléctricos que son de sección transversal tan grande que resultan de naturaleza rígida y no sufren extensa flexión ni estiramiento en su uso, pueden igualmente aislarse con el poliéster que contiene hasta 15% molar de ácido difenólico.

Ejemplos de los bis(hidroxifenil)alcanos, a los que en lo que sigue denominaremos bisfenoles en gracia a la brevedad, que podemos usar en la preparación de los poliésteres, son los



bisfenoles que tienen la fórmula



- 240.- donde n es uno de los enteros 0, 1, 2, R_1 es como se ha definido para el componente de ácido difenólico, R es un grupo alifático divalente saturado, es decir, un radical alcoholeno o alcoholideno que tenga de 1 a 5 átomos de carbono. Estos bisfenoles pueden describirse como bis(hidroxifenil)alcanos
- 245.- con de 0 a 2 sustituyentes de alcoholo inferior en el núcleo de fenilo. Ejemplos específicos de radicales en que R puede consistir son metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 2,3-butileno, 2-metil-propolideno, 2,2-butilideno, los pentilenos, por
- 250.- ejemplo, 1,2-, 1,3-, 2,4-pentilenos, los pentilidenos, por ejemplo, 1,1-, 2,2-, 3,3-pentilidenos, los isopentilidenos, por ejemplo, dietilmetileno, y metil propimetileno. Como aquellos bisfenoles en los que los dos grupos hidroxifenilo está en el mismo átomo de carbono del grupo alcano son más fáciles
- 255.- de preparar y más fácilmente accesibles, preferimos que R sea un grupo alcoholideno. El grupo hidroxilo puede estar en cualquiera de las posiciones orto, meta o para con respecto a R. Sin embargo, los bisfenoles con los grupos OH en las posiciones meta son en extremo difíciles de preparar y aquéllos con
- 260.- los grupos OH en las posiciones orto son más difíciles de preparar que los que tienen los grupos OH en la posición para. Por consiguiente, preferimos usar los bisfenoles con los grupos OH en la posición para con respecto a R, por ejemplo, los bis(p-hidroxifenil)alcanos. Ejemplos típicos de bisfenoles que
- 265.- podemos usar son los bis(hidroxifenil)metanos, es decir, bis

301804

8 JUL



(2-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)metano, 2-hidroxifenil-4-hidroxifenilmetano, 1,1-bis(hidroxifenil)etanos, los 1,2-bis(hidroxifenil)etanos, los 1,1-bis(hidroxifenil)propanos, los 2,2-bis(hidroxifenil)propanos, los 1,1-bis(hidroxifenil)butanos, los 1,2-bis(hidroxifenil)butanos, los 1,3-bis(hidroxifenil)butanos, los 1,4-bis(hidroxifenil)butanos, los 2,3-bis(hidroxifenil)butanos, los 2,2-bis(hidroxifenil)butanos, los 3,3-bis(hidroxifenil)pentanos, incluyendo aquéllos en que el grupo fenilo tiene de 1 a 2 sustituyentes alcohilo con desde 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, 2,2-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2,6-dietil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2,4-dioctil-6-hidroxifenil)propano, 1-(2-metil-4-hidroxifenil)-1-(4-etil-6-metil-2-hidroxifenil)etano, 1,2-bis(2-propil-6-hexil-4-hidroxifenil)etano, 2,3-bis(2-terc.butil-4-hidroxifenil)pentano y 1,4-bis(4-isoamil-2-hidroxifenil)butano. Como quiera que es fácilmente accesible a bajo coste, preferimos usar 2,2-(4-hidroxifenil)propano.

Ejemplos típicos de los ácidos difenólicos que podemos usar son: los descritos, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 2.933.520 de Bader, que se preparan por la condensación de fenol, un cresol o un xilenol, con un ceto ácido. Estos ácidos difenólicos tienen la fórmula antes dada. Como los grupos reactivos son los grupos hidroxilo y carboxilo, no existe cuestión crítica en cuanto al número de átomos de carbono en los grupos R_1 , R_2 y R_3 . El número de átomos de carbono en estos grupos se basa solamente en la disponibilidad de los materiales de partida para producir el correspondiente ácido difenólico. Con preferencia, R_1 tiene de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, butilo terpenilo, hexilo, heptilo, y octilo. R_2 tiene de preferencia



- 330.- nentes de las resinas de poliéster del presente invento y cualquiera de las resinas resultantes es capaz de satisfacer las exigencias físicas, eléctricas, químicas y térmicas que se requieren en el aislamiento que ha de funcionar a temperaturas de, por lo menos, 155°C durante períodos de tiempo indefinidos. Sin embargo, hemos descubierto que la manera más fácil de preparar los poliésteres de esta invento es usar el bisfenol y el ácido difenólico, ya en la forma de sus esteres previamente formados de ácido alcohilo inferior monocarboxílico, en los que los grupos hidroxilo del bisfenol y también del ácido difenólico están esterificados, por ejemplo, el diacetato del bisfenol y el diacetato del ácido difenólico, o formar el ester in situ por el uso del anhídrido del ácido alcohilo inferior monocarboxílico en presencia de un disolvente inerte, preferiblemente del mismo disolvente que ha de usarse para formar el poliéster. Los esteres alcohólicos del bisfenol y ácido difenólico se hacen reaccionar con ácido isoftálico que puede contener hasta 50% molar de ácido tereftálico, referido al peso total de ácidos isoftálico y tereftálico, usando como disolvente un líquido orgánico inerte que tiene un punto de ebullición de 210 a 280°C, preferiblemente de 240 a 260°C. Disolventes ideales para esta reacción son bifenilo, éter difenílico, naftaleno y sus derivados halogenados o hidrogenados. Como los derivados halogenados ofrecen pocas ventajas sobre el bifenilo o el éter difenílico, preferimos usar estos dos últimos como disolvente.

Como resultará fácilmente evidente para los expertos en esta técnica, es muy deseable, a fin de obtener las mejores propiedades del polímero, que el poliéster finalmente curado y termoestable sea un poliéster esencialmente neutro, es decir,



que no contenga sustancialmente grupos carboxilo o hidroxilo sin esterificar, especialmente los primeros. Para obtener un poliéster sustancialmente neutro, las proporciones de los reaccionantes se eligen de modo que por cada grupo carboxilo presente en los ácidos isoftálico, tereftálico y difenólico, haya de 1 a 1,05 grupos hidroxilo presentes en el bisfenol y en el ácido difenólico. Cualesquiera grupos hidroxilo en exceso dentro de estos límites no menoscabarán las propiedades del polímero ya que estarán presentes como el éster de ácido alcohol inferior monocarboxílico del material de partida.

La reacción se lleva a cabo a una temperatura suficientemente alta para que el polímero no precipite desde la solución. Las temperaturas de 210° a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción son ventajosas. Lo más conveniente es usar la temperatura de reflujo. El calentamiento se continúa hasta que ya no sea expulsado más del ácido alcohol inferior monocarboxílico que se esterifica inicialmente con el bisfenol y el ácido difenólico, desde la mezcla de reacción. Con preferencia, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera inerte, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno, para excluir cualquier oxidación de la resina mientras está a esta temperatura elevada. Después de que se ha expulsado en esencia todo el ácido alcohol inferior monocarboxílico, la reacción se continúa hasta que se obtiene la deseada viscosidad de la resina, indicando que se ha alcanzado el grado de polimerización deseado. En general, hasta 90% del ácido alcohol inferior carboxílico habrá sido expulsado en aproximadamente 1 a 4 horas, dependiendo del tamaño de la carga. La reacción se continúa durante tanto como 20 horas más para obtener un polímero de peso molecular muy alto cuando el contenido difenólico es de



- l a 5% molar. En general, cuanto mayor sea el peso molecular del polímero, más satisfactorio será como aislamiento para conductores flexibles; así, si se desea, pueden usarse períodos de caldeo más prolongados pero, en general, no son necesarios. Para los poliésteres que contienen más de 5 y hasta 15% molar de ácido difenólico, la viscosidad aumenta más deprisa que en aquellas composiciones que tienen la cantidad menor de ácido difenólico, de modo que sus tiempos de calentamiento pueden reducirse.
- 395.- En general, hemos hallado muy conveniente usar disolvente suficiente de modo que la solución de poliéster resultante al final de la reacción sea de 60% en peso en el disolvente. Pueden usarse cantidades mayores o menores de disolvente, pero hemos descubierto que es ésta la proporción conveniente para
- 400.- el uso, ya que la solución resultante a la temperatura de reacción no es tan viscosa que ocurra descomposición debido a mala transferencia de calor. Además, con esta concentración de poliéster, el éter difenólico o el bifenilo, cuando se usen como disolvente, no han de separarse de la resina para usarla como
- 405.- barniz aislante o como compuesto para extrusión para su aplicación sobre un conductor eléctrico. Cuando se usa bifenilo como disolvente de la reacción, en la cantidad de 40% del peso total de bifenilo y resina, una muestra diluida a 10% de sólidos de resina con cresol tendrá un peso molecular suficientemente alto para su empleo como aislamiento sobre alambre cuando tal solución tiene una viscosidad de al menos 200 centistokes a 25°C y, preferiblemente, de 550 a 650 centistokes a 25°C. Las concentraciones más altas de bifenilo en la solución parecen rebajar la viscosidad. La resina de poliéster
- 415.- cuya solución esté en la gama de 550 a 650 centistokes a 25°C



tendrán una viscosidad intrínseca en la gama de 0,4 a 0,65.

- Cuando se alcanza esta viscosidad deseada, se deja que la mezcla de reacción se enfríe hasta una temperatura a la que la solución sea todavía homogénea, es decir, que no precipite polímero, por ejemplo, en la gama de 140°C hasta el punto de ebullición del disolvente que ha de añadirse para dar una composición final que contenga de 15 a 20% de sólidos de resina. Son disolventes adecuados orto-, meta- o para-cresol, mezclas de estos cresoles, por ejemplo, la mezcla comercial vendida como ácido cresílico, disolventes polares, por ejemplo, dimetilacetamida, benzonitrilo o N-metil pirrolidona. Estas soluciones pueden contener también hidrocarburos líquidos que, en sí mismos, no sean disolventes para el polímero, como diluyentes para el disolvente usado. A causa de su reducido coste, disponibilidad y gran poder disolvente, preferimos usar los cresoles o ácido cresílico. Tal esmalte se adapta admirablemente para su empleo como aislamiento eléctrico capaz de resistir la exposición continua a temperaturas de al menos 155°C. Si se desea un aislamiento sólido en lugar de un esmalte, la solución sin diluir con disolvente puede enfriarse a la temperatura ambiente para obtener una mezcla sólida del poliéster y bifenilo o éter difenílico que puede molerse y usarse como tal para la extrusión del aislamiento sobre conductores, o puede extraerse con disolventes, por ejemplo, benceno, tolueno, acetona, etc. que sean disolventes para el bifenilo o éter difenílico, pero no para el polímero, a fin de eliminar la totalidad o parte del bifenilo o del éter difenílico. El polímero aislado puede entonces disolverse en un disolvente volátil tal como cresol solo o con disolventes tales como dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidina o benzonitrilo

301804

- 8 JUL



y usarse para la impregnación de materiales fibrosos, para hacer estratificados, tales como aislamientos para alambres. Pueden añadirse a las soluciones, si se desea, diluyentes no disolventes.

- 450.- En cuanto a la cantidad de la entidad de ácido tereftálico del poliéster se aumenta hasta 50% molar del componente ftalato, el poliéster sin curar se hace soluble en una mayor variedad de disolventes. Para una concentración dada de ácido difenólico en el polímero, esto se traduce también en la dis-
- 455.- minución de la resistencia del polímero curado a los disolventes. Aunque el polímero curado no se disuelva en el disolvente, el disolvente puede ablandar e hinchar la resina. Por consiguiente, para esmaltes para alambres preferimos usar aquellos poliésteres en los cuales el componente ftalato del po-
- 460.- liéster es de 90 a 100% molar isoftalato y de 10 a 0% molar tereftalato. Las composiciones que contienen un mayor porcentaje de tereftalato, es decir, de 10 a 50% molar, son composiciones deseable para usarlas como barnices de inmersión o de impregnación para impregnar bobinas arrolladas con alambre
- 465.- previamente recubierto con el barniz que contiene la gama más baja de entidad tereftalato. Esto es especialmente cierto cuando el barniz de inmersión está disuelto en un disolvente que no es disolvente para el esmalte usado para revestir el alambre. Para contrarrestar la resistencia algo menoscabada
- 470.- a los disolventes de las composiciones más ricas en tereftalato, puede usarse una mayor concentración del componente de ácido difenólico.

Al emplear el esmalte para hacer un conductor eléctrico aislado, se usan técnicas habituales, haciéndose pasar el con-

475.- ductor a través del esmalte y luego a través de una hilera



301804

- para recubrir al conductor con una película del esmalte, que luego es hecho pasar por una torre calentada a una temperatura de 250°C hasta la temperatura de descomposición del aislamiento, es decir, hasta la temperatura más alta en que no ocurra
- 480.- descomposición del polímero, suficiente para volatilizar los disolventes que incluyen el bifenilo o éter difenílico y para curar al mismo tiempo el poliéster al estado insoluble e infusible. Pueden hacerse pasadas repetidas para obtener un recubrimiento más grueso. Análogamente, si el poliéster sólido
- 485.- que contiene también bifenilo o éter difenílico se usa para la extrusión de un recubrimiento aislante sobre un conductor, el conductor, después de que sale del extrusor, es hecho pasar también a una torre calentada para volatilizar el bifenilo o el éter difenílico y para curar la resina poliéster sobre la
- 490.- superficie del conductor. Como el bifenilo o el éter difenílico actúan como plastificante volatilizable para el polímero, hemos encontrado que 10 a 40% de estos materiales es una gama útil para que esté presente en los poliésteres usados como material de extrusión.
- 495.- Hemos determinado que los poliésteres arriba descritos son capaces de resistir temperaturas de al menos 155°C durante un período de tiempo prolongado. Ha de entenderse que el sustrato sobre el cual se aplican los poliésteres debe ser también capaz de resistir esta temperatura. En otras palabras,
- 500.- si el poliéster se usa para impregnar material fibroso o tejido, el material fibroso o tejido debe, él mismo, ser capaz de resistir estas temperaturas y, por consiguiente, usual, pero no necesariamente, es de naturaleza inorgánica comprendiendo materiales fibrosos tales como fibras de amianto o vidrio que
- 505.- pueden haberse tejido o afieltrado para dar un material en ho-



jas o tejido. También, cuando los poliésteres se usan para aislar un conductor eléctrico, no hay inter-reacción entre el aislamiento y el alambre a esta temperatura, que causaría la degradación del aislamiento. Sin embargo, cuando se aisla

510.- hilo de cobre con nuestros poliésteres, hemos observado que el cobre cataliza el curado del poliéster de modo que la operación de curado al calor no necesita ser tan prolongada como cuando se usa alambre de cobre niquelado.

Además de ser capaz de resistir una temperatura de, al

515.- menos, 155°C, el aislamiento, para que sea aceptable para uso comercial, debe ser también capaz de resistir un ensayo con disolvente en el cual el aislamiento se expone a vapores de un disolvente a reflujo compuesto de volúmenes iguales de tolueno y alcohol desnaturalizado con 5% en volumen de metanol, du-

520.- rante un período de 5 minutos. Durante este ensayo, el esmalte no debe formar ampollas ni hincharse ni mostrar cambio alguno visible en la superficie del aislamiento. Otro ensayo que debe pasar este aislamiento es el de no perder más de 2% en peso referido al polímero cuando es expuesto a una tempe-

525.- ratura de 175°C. Este ensayo se realiza usualmente durante un período de 192 horas, ya que cualquier pérdida de peso que ocurriera, se producirá durante este período. Para el aislamiento de conductores eléctricos, el aislante no debe presentar perforación a 300°C y, de preferencia, a tanto como 350°C.

530.- Al realizar este ensayo, los conductores eléctricos aislados se cruzan a 90°, una carga dada se aplica en el cruce y se determina la temperatura a la cual la carga hace que los dos conductores se toquen entre sí, permitiendo que la corriente eléctrica pase de un conductor al otro. De ordinario, este

535.- ensayo se hace usando dos alambres redondos aislados con el

- 20 - 301814

- 8 JUL



- aislamiento que se prueba, con los alambres cruzados a 90° y soportando una carga de 1 kg. en la intersección de los dos alambres. Se aplica un potencial de 110 voltios de c.a. al extremo de cada alambre y se establece entre los extremos de
- 540.- los alambres un circuito que contiene un indicador adecuado, tal como un zumbador o lámpara de neón. La temperatura de los alambres cruzados y de la carga se aumenta entonces a razón de 3° por minuto hasta que el esmalte se ablande en medida suficiente de modo que los conductores desnudos entren en contacto entre sí y hagan que funcione el indicador. La temperatura a la cual se establece este circuito se mide por un termopar que se extiende dentro de una cavidad térmica en un punto que está directamente debajo de los alambres cruzados. Aun cuando esta temperatura que se mide es siempre algunos grados más
- 545.- baja que la verdadera temperatura de los alambres, deba ser de al menos de 300°C a fin de que el aislamiento sea útil en equipos eléctricos rotativos que trabajen continuamente o durante periodo de tiempo prolongados a temperaturas de al menos 155°C .
- 550.- Además, si el aislamiento ha de usarse para aislar un conductor eléctrico flexible tal como un alambre, por ejemplo, en la fabricación de alambre magnético aislado, el aislamiento debe ser capaz de resistir los ensayos siguientes. Debe ser capaz de ser estirado en un 25% y enrollado en torno de un
- 555.- mandril con un diámetro doble del diámetro del alambre aislado y, de preferencia, sobre un mandril que tenga un diámetro igual al del alambre aislado sin mostrar defectos superficiales, es decir, grietas, fisuras, o cuarteamiento, cuando es inspeccionado bajo un aumento de 10. Debe ser capaz de resistir el ca-
- 560.- lentamiento de 175°C durante 100 horas y ser enrollado luego
- 565.-



- sobre un mandril con un diámetro igual al del alambre. De-
seablemente, podrá también ser estirado en tanto como 15 a
25% antes de ser enrollado sobre un mandril cuyo diámetro es
el doble y, preferiblemente igual, al diámetro del alambre
- 570.- aislado. Debe ser también capaz de ser estirado en un 15%,
enrollado sobre un mandril con un diámetro doble y, preferi-
blemente, igual al diámetro del alambre aislado y ser expues-
to luego a una temperatura de 200°C durante una hora, sin mos-
trar señales de los defectos superficiales citados.
- 575.- Además de los mencionados ensayos, el aislamiento debe
pasar diversos ensayos tales como los de resistencia dieléct-
rica, pero nuestra experiencia nos ha enseñado que, para apli-
caciones a alta temperatura, los ensayos citados son los más
críticos para diferenciar y determinar si un aislamiento es
- 580.- adecuado para trabajar continuamente a 155°C. Las resinas
de poliéster preparadas a partir de una mezcla de ingredientes
que son completamente satisfactorias para uso como aislamiento,
tienen una gama de composición dentro del alcance de este in-
vento, ya sea sobre conductores eléctricos o en la forma de
- 585.- impregnantes para cintas de bobinar y aglutinantes para artí-
culos estratificados, etc. a temperaturas de por lo menos 155°C
para trabajo continuado. El carácter adecuado de este aisla-
miento para aplicaciones a alta temperatura viene indicado por
el hecho de que el aislamiento de este invento pasa todas las
- 590.- pruebas arriba descritas, y tiene además, propiedades eléc-
tricas adecuadas, tales como por ejemplo, resistencia dieléct-
rica. Además, estas resinas de poliéster utilizan materias
primas relativamente baratas, son solubles en disolventes ba-
ratos, pueden ser curadas con rapidez, por ejemplo, en una
- 595.- torre para curar alambres, y pueden aplicarse a conductores de

- 8 JUL



diversos tamaños, formas y composiciones, a una amplia gama de velocidades y temperaturas.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de nuestro invento. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos 600.- que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Una mezcla de 500 partes de anhídrido acético, 452 partes de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 5,7 partes de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico se calentó a la temperatura 605.- de reflujo de la mezcla de reacción durante un período de 90 minutos bajo una capa de nitrógeno en un recipiente de reacción equipado con agitador, condensador, cavidad para termómetro y tubo de barrido con nitrógeno. Al cabo de este tiempo, el ácido acético y el exceso de anhídrido acético se destilaron de la mezcla de reacción. La destilación se continuó hasta que la mezcla de reacción alcanzó una temperatura de 240°C, en cuyo momento la mezcla se dejó enfriar a condiciones ambiente. En este momento de la reacción, los materiales de partida se habían convertido ambos en sus correspondientes 610.- diacetatos. A esta mezcla, se le añadieron 331 partes de ácido isoftálico y 181 partes de bifenilo. Durante un período de 230 minutos, la mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura de reflujo de la misma manteniendo todavía la atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de reflujo y la atmósfera de nitrógeno se mantuvieron durante todo el período de la reacción. 620.- Inicialmente, la temperatura de reflujo era de 290°C. Al cabo de 355 minutos, la temperatura de reflujo era de 300°C, en cuyo momento se añadieron 125 partes más de bifenilo lo que rebajó la temperatura de reflujo a 275°C. Se hizo una nueva adición de 170 partes de bifenilo después de 115 minutos, después 625.-

301804⁸ JUL



de lo cual la reacción se calentó 105 minutos más a temperatura de reflujo de 260°C. El período de reacción total fué de 805 minutos. La cantidad de bifenilo fué 40% del peso total del bifenilo y la resina. Se dejó que el ácido acético
630.- destilara de la mezcla de reacción a medida que se formaba durante toda la reacción. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la masa sólida se fragmentó en pequeños trozos. El sólido se calentó a 140°C con cresol suficiente para dar una solución de esmalte que contenía 15%
635.- de sólidos de polímero. La solución se filtró a través de un embudo de vidrio fritado grueso.

Este esmalte fué usado para producir un recubrimiento aislante sobre un alambre de cobre de 1,02 mm. Al producir el alambre aislado el alambre fué hecho pasar por la solución
640.- de resina, estirado a través de una hilera y luego a través de una torre calentada de 3,40 m. de altura, cuya temperatura en la zona más caliente fluctuaba de 375 a 415°C. Después de 6 pasadas por el esmalte y la torre, el alambre aislado tenía un recubrimiento aislante de 0,050 mm. en total (0,025 mm. de
645.- espesor). El alambre fué hecho pasar a través del horno a una velocidad de 6,3 m. por minuto. Cuando se sometió al ensayo antes indicado, el conductor eléctrico aislado satisfizo todos los citados ensayos y, en algunos casos, excedió de las exigencias del ensayo. Pudo estirarse en 25% y enrollarse en
650.- torno de un mandril que tenía un diámetro igual al del alambre aislado. Pudo estirarse en 15% y enrollarse en un mandril que tenía el doble de diámetro que el alambre aislado y calentarse durante una hora a 200°C. Después de calentar durante 100 horas a 185°C, pudo todavía enrollarse sobre un mandril
655.- que tenía un diámetro igual al del alambre aislado. Todos es-

- 8 JUL

301804



tos ensayos se realizaron sin provocar fallos en el alambre.

El alambre aislado pasó satisfactoriamente los ensayos de resistencia al disolvente, y tenía una temperatura de supresión del aislamiento tan alta como de 350°C.

- 660.- Se obtienen resultados similares cuando el éter difenilico sustituye al bifenilo, cuando el ácido 4,4-bis(2-metil-4-hidroxifenil)pentanoico sustituye a una cantidad equivalente del ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico y también cuando una cantidad equivalente de 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano sustituye al 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

Ejemplo 2

- Usando el tipo de recipiente de reacción descrito en el Ejemplo 1, 779 partes del diacetato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano previamente formado, 9,3 partes del diacetato de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico previamente formado, 394 partes de ácido isoftálico, 20,8 partes de ácido tereftálico y 227 partes de bifenilo se calentaron durante un período de 420 minutos a una temperatura de reflujo de 290°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de 105 minutos a esta temperatura, se añadieron 161 partes adicionales de bifenilo y la reacción continuó durante 355 minutos a una temperatura de reflujo de 275°C, en cuyo momento se añadieron 213 partes más de bifenilo para dar una concentración final de 40% del peso de bifenilo y resina. La reacción fué continuada durante 955 minutos a una temperatura de reflujo de 267°C. Durante toda la reacción, el ácido acético destilaba a medida que se formaba por la reacción de intercambio de éster. El calentamiento fué interrumpido después de 1.835 minutos de tiempo total y se dejó enfriar la mezcla de reacción a 200°C, en cuyo momento se añadió cresol calentado a 100°C para dar una solu-



ción que contenía 20% de la resina de poliéster. Esta solución fué filtrada a través de un embudo de vidrio fritado grueso. Una muestra de esta solución, diluida a 10% de sólidos de resina con cresol, tenía una viscosidad de 596 centistokes a 25°C. Este esmalte se usó para aislar alambre de cobre del mismo tamaño usando la misma técnica de recubrimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1, para producir alambre aislado que, otra vez, pasó satisfactoriamente todos los ensayos antes descritos y, en muchos casos, excedió de los requisitos de los ensayos. El alambre pudo estirarse en 25% y enrollarse en torno de un mandril con un diámetro igual al del alambre aislado. Pudo estirarse en 15% y enrollarse en torno de un mandril de diámetro igual al del alambre aislado y calentarse durante una hora a 200°C. Pudo estirarse en 25% y enrollarse en torno de un mandril con un diámetro igual al del alambre aislado, después de calentar a 175°C durante 100 horas. Todos estos ensayos fueron realizados sin provocar fallos del esmalte. El alambre aislado pasó también satisfactoriamente la prueba de resistencia al disolvente y tenía una temperatura de eliminación del aislamiento tan alta como 325°C. El aislamiento formado sobre el alambre tenía 0,07 mm.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2 partiendo del mismo peso inicial de reaccionantes y disolvente de bifenilo. Requirió 480 minutos calentar la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo de 290°C, añadiéndose después de 410 minutos 374 partes de bifenilo y la reacción se continuó durante un tiempo de reacción de 1.930 minutos, en cuyo momento se añadieron 301 partes más de bifenilo para dar una concentración final de 50% del peso

8 JUL



301804

total de bifenilo y resina. La reacción fué terminada y se añadió cresol para producir un esmalte con 20% de la resina poliéster. Durante la reacción, se habían tomado muestras de la mezcla de reacción. Se extractaron con acetona para eliminar el bifenilo; se secaron al vacío a 120°C y se disolvieron un cresol para dar una solución al 10% de la resina poliéster. La viscosidad de estas soluciones se determinó con los resultados siguientes: Al final de 860 minutos, la viscosidad era de 208 centistokes; al final de 1.600 minutos, era de 704 centistokes; y al final de 1.930 minutos, era de 899 centistokes. A modo de comparación, la solución del esmalte que se había diluido con cresol para que contuviera 10% de sólidos de poliéster en peso, pero que contenía el bifenilo, tenía una viscosidad de 212 centistokes. El alambre de cobre que se aisló con este esmalte como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero usando una velocidad del alambre de 7,20 m. por minuto, dió resultados idénticos a los obtenidos en el Ejemplo 2, salvo que la temperatura de eliminación del aislamiento fué ligeramente menor, de 303°C. El aislamiento formado sobre el alambre tenía 0,068 mm.

Ejemplo 4

Usando el mismo tipo de equipo y forma de proceder del Ejemplo 1, una mezcla de 750 partes de anhídrido acético, 680 partes de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 8,6 partes de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico se calentó a reflujo durante 90 minutos bajo atmósfera de nitrógeno, después de lo cual el ácido acético y el exceso de anhídrido acético se destilaron hasta que la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó un valor de 240°C, lo que exigió 220 minutos. La mezcla de reacción se enfrió hasta condiciones ambiente. A esta mezcla



- de reacción, que era una mezcla de los diacetatos de los materiales fenólicos de partida, se añadieron 447 partes de ácido isoftálico y 49,6 partes de ácido tereftálico y 267 partes de bifenilo. La mezcla de reacción fué calentada en una at-
- 750.- mósfera de nitrógeno con agitación durante un período de 340 minutos a temperatura de reflujo de 290°C. Al cabo de 100 minutos, se añadieron 196 partes más de bifenilo y la reacción continuó a temperatura de reflujo de 272°C durante 70 minutos, en cuyo momento se añadieron 260 partes más de bifenilo
- 755.- para dar una concentración de 40% referida al peso total de bifenilo y resina poliéster. La reacción se continuó durante 195 minutos a una temperatura de reflujo de 265°C durante un tiempo total de reacción de 705 minutos. La mezcla de reacción fué enfriada a 200°C y se añadió suficiente cresol, calentado a 100°C, para dar un esmalte que contenía 20% de la
- 760.- resina poliéster. La solución fué filtrada a través de un embudo de vidrio fritado grueso. Esta solución tenía una viscosidad de 4.130 centistokes y, cuando se diluyó con cresol a 10% de sólidos de resina se poliéster, tenía una viscosidad
- 765.- de 306 centistokes. El esmalte contenía 20% de sólidos de la resina y se usó como aislante de hilo de cobre como se ha descrito en el Ejemplo I, salvo que, en este caso, la temperatura en la parte más caliente de la torre era de 425°C a 460°C y la velocidad del alambre fué de 7,20 m. por minuto. Este
- 770.- alambre pasó satisfactoriamente los ensayos antes descritos. El alambre aislado pudo ser estirado en 25% y enrollado sobre un mandril que tenía un diámetro doble del del alambre aislado. Pudo estirarse en 15% y arrollarse sobre un mandril con un diámetro igual al diámetro del alambre aislado y calentarse durante una hora a 200°C y pudo calentarse durante 100 ho-
- 775.-

58 JUL



ras a 175°C y arrolarse sobre un mandril que tenía un diámetro igual al del alambre aislado. Todos los ensayos se realizaron sin provocar fallos en el aislamiento. También pasó a satisfacción el ensayo de resistencia al disolvente y no
780.- mostró eliminación del aislamiento cuando se calentó a tanto como 350°C. Por consiguiente, tenía una temperatura de eliminación del aislamiento superior a 350°C. El aislamiento formado sobre el alambre tenía 0,07 mm.

Ejemplo 5

- 785.- Usando el tipo de equipo descrito en el Ejemplo 1, una mezcla de 500 partes de anhídrido acético, 444 partes de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 17,2 partes de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico y 80 partes de bifenilo, se calentó a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción durante
790.- 90 minutos en una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este tiempo, el ácido acético y el exceso de anhídrido acético se destilaron de la mezcla de reacción. La destilación se interrumpió al cabo de 320 minutos, para cuyo momento la temperatura había alcanzado 240°C.
- 795.- A esta mezcla de reacción que comprendía los diacetatos de los materiales fenólicos de partida disueltos en bifenilo, se añadieron 327 partes de ácido isoftálico y 101 partes más de bifenilo. La mezcla de reacción se calentó durante un período de 370 minutos hasta una temperatura de reflujo de
800.- 290°C donde la reacción fué mantenida durante 130 minutos después de los cuales se añadieron 125 partes de bifenilo. La reacción se continuó durante 85 minutos a una temperatura de reflujo de 275°C, momento en que se añadieron 170 partes más de bifenilo. La reacción se continuó durante 130 minutos
805.- más a una temperatura de reflujo de 265°C durante un tiempo

301874 8. J.M.



- total de reacción de 715 minutos. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a 140°C en cuyo momento se añadió cresol suficiente para dar una solución que contenía 15% de la resina poliéster y la solución se filtró a través de un embudo de vidrio sinterizado grueso. Esta solución de resina se usó para aislar alambre como se ha descrito en el Ejemplo 1, usando una velocidad de 5,40 m. por minuto. El alambre aislado pasó a satisfacción los ensayos arriba descritos. El alambre pudo ser estirado a 25% y arrollado sobre un mandril que tenía un diámetro
- 810.- doble del diámetro del alambre aislado. Pudo estirarse hasta 15% y arrollarse sobre un mandril que tenía un diámetro doble del del alambre aislado, y calentarse durante una hora a 200°C y también pudo calentarse durante 100 horas a 175°C y arrollarse sobre un mandril que tenía un diámetro igual al
- 815.- del alambre aislado, todo ello sin fallos del aislamiento. El aislamiento pasó también satisfactoriamente los ensayos de resistencia al disolvente y tenía una temperatura de eliminación del aislamiento de más de 350°C. El aislamiento formado sobre el conductor tenía 0,05 mm. Cuando se aumentó de 3 a 5% la
- 820.- cantidad de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pentanoico en la composición poliéster citada, el esmalte así preparado se empleó para obtener alambres recubiertos por inmersión a mano, que también tuvieron propiedades satisfactorias como aislamiento flexible. El aislamiento formado fué de 0,03 mm.
- 825.- Los ejemplos 1 a 4 han mostrado el efecto de las variaciones de porcentaje de ácido tereftálico de 0 a 10 moles por ciento del total de ácidos iso- y tere-ftálico manteniendo constante al mismo tiempo la cantidad de ácido bis(hidroxifenil)alcanoico, en 1% molar del total de moles de los reaccionantes fenólicos. El Ejemplo 5 ilustra que, aumentando la can-
- 830.-
- 835.-



301804 8

- 840.- tidad de ácido bis(hidroxifenil)alcanoico a 3 y 5% molar de los moles totales de reaccionante fenólico, el polímero es más rígido, a medida que se aumenta la cantidad del ácido bis(hidroxifenil)alcanoico, aunque sigue pasando satisfactoriamente los ensayos para el aislamiento de un conductor flexible. Los esmaltes hechos con 1% molar del ácido bis(hidroxifenil)alcanoico dan el aislamiento más flexible, produciendo no obstante suficiente reticulación para que el aislamiento, después de curado, sea resistente a los disolventes.
- 845.- El ejemplo siguiente ilustra la preparación de composiciones en las cuales el ácido bis(hidroxifenil)alcanoico es aumentado a 10% molar del total de reaccionantes fenólicos. Esta resina es más rígida y no es tan satisfactoria como las composiciones que contienen las proporciones de los Ejemplos 1
- 850.- á 5 para el aislamiento de conductores flexibles, pero aun es bastante flexible y satisfactoria en todas sus demás propiedades, por ejemplo, resistencia a los disolventes y temperatura de eliminación del aislamiento, y puede usarse para aislar conductores rígidos o para la preparación de estratificados
- 855.- y cuñas de aislamiento para ramuras.

Ejemplo 6

- Usando un aparato similar al descrito en el Ejemplo 1, 28,11 partes del diacetato de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 3,70 partes del diacetato de ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)pen-
- 860.- tanoico, 15,78 partes de ácido isoftálico y 23,73 partes de bifenilo, se calentaron en una atmósfera de nitrógeno con agitación a 260°C en 45 minutos, en cuyo momento comenzó a destilar ácido acético desde la reacción. Se continuó el calentamiento durante otros 100 minutos, para cuyo tiempo se habían
- 865.- recogido en el colector del destilado 11,5 partes de ácido

301804



acético. Se dejó que la mezcla de reacción se enfriara a la temperatura ambiente para formar un sólido opaco de color claro que pudo fragmentarse fácilmente. Este sólido se disolvió en cresol para dar una solución que contenía 10% en peso de resina poliéster. La solución se usó para la inmersión a mano de muestras de hilo de cobre usando tres inmersiones con una cura de 3 minutos a 300°C entre cada dos inmersiones, formando un aislamiento de unos 0,050 mm. El alambre pudo estirarse en 25% y arrollarse sobre un mandril con un diámetro igual al diámetro del alambre aislado y tenía una temperatura de eliminación del aislamiento tan alta como de 390°C. El alambre aislado, cuando se calentó durante 8 horas a 250°C, pudo enrollarse sobre un mandril con un diámetro triple del diámetro del alambre aislado. Un alambre aislado, cuando se enrolló sobre un mandril con diámetro triple que el del alambre aislado, pudo ser calentado durante 1 hora a 250°C. Estos resultados, que se obtuvieron sin fallo del aislamiento, demuestra que el aislamiento sería perfectamente satisfactorio para aislar conductores rígidos que podían doblarse y recibir forma sin fallo del aislamiento, pero no lo bastante flexible como para usarse como alambres flexibles. La resina dura que contiene el bifenilo puede aplicarse por extrusión a través de un extrusor calentado sobre dichos conductores rígidos que estén calentados para volatilizar el bifenilo. La solución en cresol podía usarse también para impregnar sus tratos inorgánicos tales como tela de vidrio o tela de amianto, y calentarse para expulsar tanto el cresol como el bifenilo, para producir cintas, hojas y similares, útiles para formar aislamientos de cuñas para ranuras o cintas de bobinado, para motores eléctricos, genera-



301804

dores y otros aparatos eléctricos. El dibujo adjunto muestra una sección transversal de un alambre 1 aislado con un recubrimiento 2 de este nuevo poliéster.

Ejemplo 7

- 900.- Se hicieron poliésteres similares a los mostrados en el Ejemplo 1, pero parte del ácido isoftálico fué reemplazada por 5, 10, 20 y 50 moles por ciento de ácido tereftálico. Estas composiciones se sometieron a extracción para separar el bifenilo. Estas composiciones resultaron ser todas solubles en cresol pero sólo los poliésteres que contenían 20 y 50 moles por ciento de la entidad de ácido tereftálico eran solubles a concentraciones de 15% de polímero a la temperatura ambiente en N-metil pirrolidona. Esto demuestra cómo el aumento en la entidad tereftalato aumenta la solubilidad del polímero en
- 905.- una amplia variedad de disolventes.
- 910.-

- Aunque hemos descrito la utilidad de las resinas poliésteres de nuestro invento principalmente en función de sus aplicaciones eléctricas, debe entenderse que estas resinas pueden emplearse en todas las demás aplicaciones adecuadas para resinas sintéticas. Así, estas resinas pueden emplearse como aislamiento sobre alambre recubierto previamente con otro polímero, o viceversa, para dar un recubrimiento estratificado aislado sobre el alambre para mejorar las propiedades del aislamiento. Se han hecho alambres aislados particularmente interesantes en los que el alambre se recubre primero con resina de poliimida y luego con los poliésteres de este invento para dar un recubrimiento aislante con una temperatura de eliminación del aislamiento mayor de 500°C. Nuestros polímeros pueden usarse también en aplicaciones de recubrimientos protectores aplicando la resina en un disolvente adecuado a
- 915.-
- 920.-
- 925.-



una superficie con pincel o rociando, y curando después. Cuando se usan como revestimientos protectores, estas resinas tienen una notable resistencia a la intemperie y no cambian de color después de prolongada exposición a temperaturas elevadas. Estas resinas pueden emplearse también en fórmulas de barnices y pinturas. También pueden usarse en fórmulas de polvos para moldeo, mezclándolas con cargas diversas tales como harina de madera, tierra de diatomáceas, carbones o sílice. Estas resinas son útiles también como impregnantes y como materiales de unión para estratificados metálicos y fibrosos.

Las resinas poliéster de este invento pueden mezclarse y curarse con cantidades secundarias de otras resinas tales como melamina, resinas de formaldehilo, resinas epoxídicas, tales como los productos de reacción de etilclorhidrina y bis(hidroxifenil)alcanos, resinas de fenolformaldehido, resinas de anilina-formaldehido, resinas de urea-formaldehido, resinas de silicona, resinas de acetato de celulosa, resinas de poliamida, resinas vinílicas, resinas atilénicas, resinas estirénicas, resinas de butadieno-estireno, resinas de policarbonato, y resinas poli-imídicas.

En la descripción que antecede y en los Ejemplos se han ilustrado diversas modificaciones. Evidentemente, son posibles a la vista de las enseñanzas que anteceden otras modificaciones y variaciones. Por ejemplo, pueden añadirse diversos modificadores que se co-esterifiquen con los poliésteres para modificar sus propiedades. Los catalizadores para acelerar la fase de esterificación y/o de curado pueden añadirse también a las composiciones de poliéster.

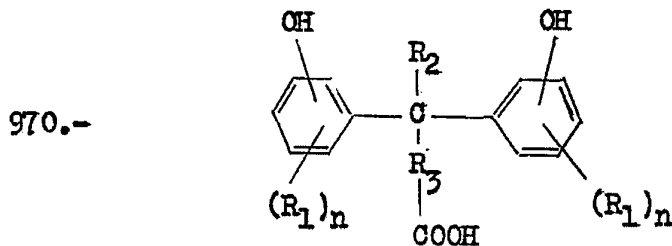
- 8 JUL



N O T A.-

955.- 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.^a.- Mejoras introducidas en la fabricación de poliésteres de ftalato de un bis(hidroxifenil)alcano, caracterizadas porque el núcleo fenilo tiene de 0-2 sustituyentes de alcohol inferior y el grupo alcano contiene de 1 a 5 átomos de carbono y los radicales ftalato del poliéster son de 50 a 100% molar radicales isoftalato y de 50 a 0% molar radicales tereftalato, siendo dichos poliésteres co-esterificados con un ácido difenólico en una cantidad de 1 a 15% molar referida a los moles totales de bis(hidroxifenil)alcano y ácido difenólico, correspondiendo dicho ácido difenólico a la fórmula



donde n es uno de los enteros 0, 1, 2, cada R_1 es un radical alcohol inferior, R_2 es un radical alcohol, R_3 es un radical alquileno que contiene al menos dos átomos de carbono y el grupo hidroxilo está en la posición para cuando n es 0.

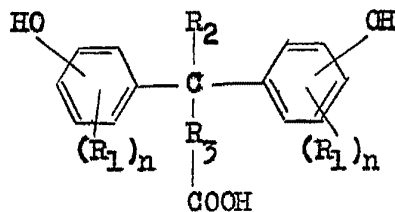
2.^a.- Mejoras según el punto 1.^a, caracterizadas porque los radicales ftalato del poliéster son de 90 a 100% molar radicales isoftalato y de 10 a 0% molar radicales tereftalato, siendo co-esterificado dicho poliéster con un ácido di-

980.-



difenólico en cantidad de 1 a 5% molar referido a los moles totales de bis(hidroxiifenil)alcano.

- 3^a.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones aptas para la extrusión, caracterizadas porque las mismas contienen de 10 a 50%, en peso, de bifenilo o de éter difenólico, y de 60 a 90% en peso de un poliéster ftalato de un bis(hidroxiifenil)alcano en el cual el núcleo fenilo tiene de 0 a 2 sustituyentes de alcohol inferior, el grupo alcano contiene de 1 a 5 átomos de carbono y los radicales ftalato del poliéster son de 50 a 100% molar radicales isoftalato y de 50 a 0% molar radicales tereftalato, siendo dicho poliéster co-esterificado con un ácido difenólico en una cantidad de 1 a 15 moles por ciento referida a los moles totales de bis(hidroxiifenil)alcano y ácido difenólico, correspondiendo dicho ácido difenólico a la fórmula



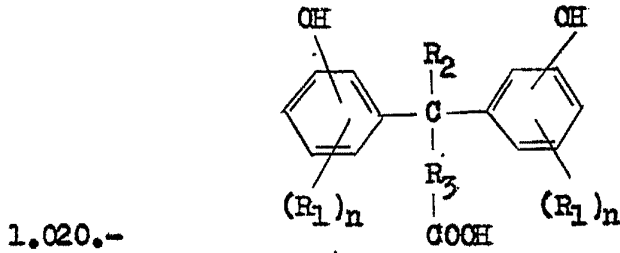
- 1.000.- donde n es uno de los enteros 0, 1, 2, cada R₁ es un radical alcohol inferior, R₂ es un radical alcohol, R₃ es un radical alcoholeno que contiene al menos 2 átomos de carbono y el grupo hidroxilo está en la posición para cuando n es 0.

- 4^a.- Mejoras introducidas en la preparación de conductores eléctricos aislados, caracterizados porque el conductor tiene sobre su superficie una composición, curada al calor, que comprende un poliéster ftalato de un bis(hidroxiifenil)alcano en el cual el núcleo fenilo tiene de 0 a 2 sustituyentes de alcohol inferior y el grupo alcano contiene de 1 a 5 átomos de carbono y los radicales ftalato del poliéster son de



301804

90 a 100% molar radicales isoftalato y de 10 a 0% molar radicales tereftalato, estando dicho poliéster co-esterificado con un ácido difenólico en cantidad de 1 a 5% molar referida a los moles totales de bis(hidroxifenil)alcano y ácido difenólico, correspondiendo dicho ácido difenólico a la fórmula

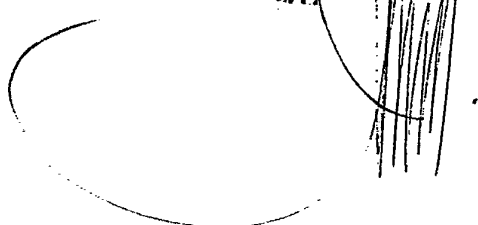


donde n es uno de los enteros 0, 1, 2, cada R_1 es un radical alcohilo inferior, R_2 es un radical alcohilo, R_3 es un radical alcohileno que contiene al menos dos átomos de carbono y el grupo hidroxilo está en la posición para cuando n es 0.

1.025.- 5ª.- *MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE POLIESTERES DE FTALATO*, todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 1.028 líneas y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 8 de Julio de 1.964.

P. A.
JULIO DE PABLOS
P. P.

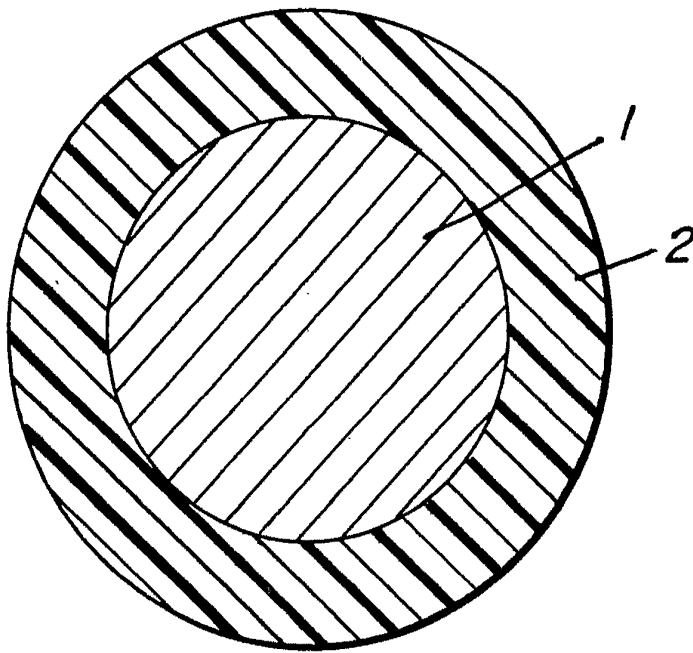


3 0 1 8 0 4

- 8 JUL. 1964



3 0 1 8 0 4



Madrid, - 8 JUL. 1964

SECRETARÍA DE FOLIOS
B. E.

[Handwritten signature]