



PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 2682
=====

327300

327300

Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en la preparación de barnices
aislantes".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

El presente invento se refiere a
nuevos barnices, utilizables especialmente para el
esmalto de filamentos eléctricos. Estos barnices
presentan cualidades que los hacen especialmente úti
5. les para el esmalto de los filamentos destinados a



los motores eléctricos de los "grupos herméticos" de refrigeradores.

- Sabido es que, en los grupos frigoríficos herméticos, el motor de accionamiento del compresor debe funcionar entre los vapores saturantes del fluido frigorígeno sin que se disuelva o deteriore el esmalte aislante. Si no, se corre el riesgo, entre otros inconvenientes, de que se obturen las tuberías que sirven para transportar el fluido refrigerante licuado, o bien que se produzca un cortocircuito.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, se exigen altas - cualidades mecánicas por parte de los filamentos esmaltados destinados a los grupos herméticos, así como eléctricas y térmicas.
- 15.

- Este problema ha podido resolverse de forma satisfactoria cuando el fluido refrigerante es del tipo "Fluido 12", utilizando para el esmaltado o bien composiciones binarias corrientes de polivinilformal y resol formo-cresílico, o composiciones ternarias mejoradas por adición de un isocianato encubierto.
- 20.

- Las composiciones de esmaltado, - que se citan no han dado sin embargo satisfacción cuando el fluido refrigerante es del tipo "Fluido 22" monocloro difluoro metano, que si bien es cierto que ofrece ventajas técnicas incostestables, ejerce una mayor agresividad sobre el esmalte de los filamentos de bobinado.
- 25.

- Se han propuesto diferentes fór-
- 30.



- mulas de barniz de esmaltado utilizables para los grupos herméticos que funcionan con "Fluido 22". (Comprenden asociaciones de resinas más o menos complejas que proporcionan más o menos satisfacción en las pruebas más y más severas, de orden mecánico, físico, químico, térmico y eléctrico, a las cuales se somete de ordinario a los filamentos para grupos herméticos. La dificultad de obtener un barniz conveniente aumenta cuando se desea, según la tendencia actual, utilizar polivinilformales de pesos moleculares relativamente débiles, para aumentar el contenido en materia seca del barniz y reducir su contenido en disolventes sin dejar de conservar una viscosidad de barniz razonable.
5. las pruebas más y más severas, de orden mecánico, físico, químico, térmico y eléctrico, a las cuales se somete de ordinario a los filamentos para grupos herméticos. La dificultad de obtener un barniz conveniente aumenta cuando se desea, según la tendencia actual, utilizar polivinilformales de pesos moleculares relativamente débiles, para aumentar el contenido en materia seca del barniz y reducir su contenido en disolventes sin dejar de conservar una viscosidad de barniz razonable.
10. actual, utilizar polivinilformales de pesos moleculares relativamente débiles, para aumentar el contenido en materia seca del barniz y reducir su contenido en disolventes sin dejar de conservar una viscosidad de barniz razonable.
15. Se ha comprobado ahora que pueden obtenerse, según el invento, barnices de esmaltado que responden plenamente a las exigencias actuales, tanto por su viscosidad como por las cualidades superiores del filamento esmaltado, utilizando una composición conveniente de cuatro resinas:
20. sición conveniente de cuatro resinas:
- a) un polivinilformal que tenga, con preferencia, una pequeña viscosidad,
 - b) un poliisocianato encubierto,
 - c) un resol formo-cresílico,
 - d) una resina que contenga agrupamientos epoxi.
25. El polivinilformal puede tener cualquier composición clásica dentro de la gama que contiene al menos 30% en peso de unidades de alcohol vinílico en la cadena de polímero. Con preferencia se utiliza un producto que contiene por término me-
30. se utiliza un producto que contiene por término me-



dio de 5,5 a 7% en peso de unidades de alcohol vinílico y 9 a 13% de unidades de acetato de vinilo, estando el resto constituido por las unidades de formaldehído vinílico.

5. Para apreciar la influencia del formal sobre la viscosidad del barniz, se ha comprobado que resulta más racional medir la viscosidad del formal en un sistema disolvente bien definido y próximo al disolvente utilizado en la fabricación de los barnices de esmaltado: las especificaciones que siguen corresponden a una solución de un 5% en peso de formal en una mezcla en peso igual de fenol y de tolueno puros, estando medida la viscosidad a 20° en un viscosímetro de Ostwald. Los formales comerciales para el esmaltado que convienen para la puesta en práctica del invento presentan, según este método, viscosidades de 20 a 180 centipoises. Se utilizan más especialmente las calidades que poseen una viscosidad de 25 a 30 centipoises, que permiten preparar barnices con contenidos de al menos 25% de extracto seco.
10. El formal es el constituyente principal del barniz, y representa 30 a 65% y con preferencia 45 a 55% del extracto seco.
15. El constituyente isocianato puede ser uno de los poliisocianatos encubiertos ya corrientemente utilizados en la fabricación de los barnices de esmaltado, por ejemplo el, producto obtenido por condensación de 3 moléculas de diisocianato-2,4 tolueno en el trimetilolpropano y después bloqueo por el fenol del triisocianato obtenido.
- 20.
- 25.
- 30.

327300



El constituyente isocianato representa 25 a 40% y con preferencia 30 a 35% del extracto seco.

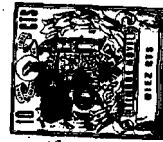
5. El constituyente formofenólico (resol) es igualmente un precondensado del tipo utilizado habitualmente para los barnices de esmaltado. Se utiliza con preferencia una solución cresílica (a 40-60% de extracto seco) del producto de condensación moderada por una molécula de cresol (a 50-60% de meta-cresol) con 0,8-2 moléculas de formaldehído en presencia de una base nitrogenada. Con preferencia este resol contiene de 0,2 a 0,5 (preferentemente 0,3) funciones metilol en 300 g de extracto seco, y su solución cresílica al 40% puede ser diluida a 20% por 2 a 3 volúmenes de tolueno antes de enturbiarse.
- 10.
- 15.

La porción resol representa de 1 a 20% del extracto seco del barniz y con preferencia entre 4 y 8%.

20. Se ha comprobado que la adición de un compuesto epoxi a los tres primeros constituyentes del barniz permite obtener un esmalte aislante - estimable.

25. Un gran número de resinas epoxi-das son comercialmente accesibles, y la determinación de una resina conveniente depende de las cualidades deseadas para el esmalte. Se obtienen excelentes barnices para grupos herméticos con los productos de condensación de la epiclорhidrina sobre el difenilpropano, en particular con las resinas de peso molecular comprendido entre 1400 y 8000 e índice de hidróxilo
- 30.

327300



secundario comprendido entre 0,2 y 0,4 (número de funciones por 100 g de resina seca).

5. La resina de epóxido constituye de 1 a 30% del extracto seco del barniz, y con preferencia de 10 a 20%. Puede aplicarse en estado puro o en solución en un disolvente hirviente con preferencia entre 100 y 200°C (por ejemplo acetato de etilglicol o diacetato de etilenglicol).

10. La preparación del barniz, su aplicación sobre el filamento y su cocción no precisan precauciones particulares, y se practican de la misma forma que para el esmaltado clásico.

15. En los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, se esmalta un filamento de cobre de 0,80 mm de diámetro en 6 capas, con una máquina de esmaltar vertical provista de 6 hileras calibradas de 0,84 a 0,94 mm. El horno mide 3 m de altura y la temperatura del mismo varía regularmente, siendo el máximo de 400°C en los 2/3 superiores. El filamento circula de abajo arriba a la velocidad de 4 m/mn. La capa de esmalte obtenida finalmente tiene un espesor aproximado de 0,04 mm.

20. Después del esmaltado, los filamentos se someten a las pruebas siguientes, que han sido escogidas entre las más severas:

25. 1) Flexibilidad del esmalte:

30. Estirado hasta la ruptura por tracción brusca, el filamento sufre un estirado de un 33%. Si ello no ha averiado el esmalte fuera del punto de ruptura, los fragmentos estirados se enrollan con es

327300



piras unidas ajustadas en múltiplos de su diámetro, lo que tiene por efecto estirar considerablemente la parte periférica del esmalte; en efecto, teniendo en cuenta el estirado primitivo de 33%, el estirado total

5. será de:

	75%	en caso de arrollamiento en 5 diámetros		
	85%	"	"	4
	100%	"	"	3
	135%	"	"	2
10.	235%	"	"	1

El ensayo se prosigue hasta la aparición de resquebrajamientos en el esmalte.

2) Abrasión (Ensayo unidireccional)

15. El ensayo consiste en hacer sufrir al esmalte, en el sentido longitudinal del filamento, un raspado por una aguja de acero bruñido, de 0,4 mm de diámetro, que se apoya transversalmente cada vez con mayor fuerza hasta obtener el arranque brusco del esmalte. Se mide la presión a cada instante hasta el

20. momento del arranque. (Este ensayo se halla descrito en detalle en la norma U.S.A. N.E. M.A. MW 15 1959 páginas 8-9 párrafos 5.2.3.1. y pág. 9 fig. 2).

3) Resistencia al resquebrajamiento en los líquidos polares ("crazing")

25. El filamento esmaltado se sumerge en agua, convertida en conductora y humectante por 2% de solución al 25% de alquilarilsulfatos sódicos. Dentro del líquido, se enrolla el filamento en una serie de mandriles de diámetros decrecientes hasta la aparición de fisuras reveladas por conductividad.

30.

327300

- 8 -



Se indica el menor diámetro de arrollamiento antes de la fisuración.

4) Rigidez dieléctrica

Medida por el método clásico, estando el filamento puesto en torcidas (Norma N.E.M.A., precitada, págs. 12-13 párrafos 5.3). La tensión de crujiendo es llevada en forma convencional a un espesor de 0,01 mm dividiéndola por el espesor total del esmalte entre las dos almas de cobre.

10. 5) Conservación en el agua

Se repite el mismo ensayo sobre torcidas que hayan permanecido 24 horas en agua pura (bucle cortado solamente después del templado).

6) Resistencia a la hidrólisis

15. Como el ensayo precedente, añadiéndose al agua 5% de ácido sulfúrico (en volumen).

7) Termoplasticidad

20. Dos fragmentos de filamento, en cruz, unidos a una fuente de suministro eléctrico, se someten a un kg de presión entre dos pletinas aisladas y se calientan en estufa, elevándose la temperatura 2°C por minuto. La deformación del esmalte es revelada por el cortocircuito entre los filamentos (Norma francesa C 31 421 de la Unión Technique de l'Electricité, pág. 8-artículo 19).

25. 8) Choque térmico

30. Una muestra de filamento es enrollada y ajustada a razón de 10 espiras unidas en un mandril que tiene el diámetro del filamento (es decir, en el propio filamento). Después se introduce

327300



en una estufa previamente caldeada a 150°, en la cual permanece 1 hora, y a continuación se enfría al aire libre y se examina con lupa (X 10). El esmalte no debe presentar ninguna fisura visible; de lo contrario, se repite el ensayo con arrollamiento previo en 2 ó 3 diámetros antes del calentamiento.

9) Desgaste térmico

Tres muestras de filamento, no curvados, de 30 cm de largo aproximadamente, se introducen y calientan 72 horas en una estufa llevada previamente a 150°. Después del enfriamiento, se determina sobre un múltiplo de su diámetro puede enrollarse el filamento, en forma ajustada, a razón de 10 espiras unidas, sin que pueda revelarse ninguna fisura a la lupa X 10. El esmalte es "muy bueno" cuando el filamento se sujeta en 1 diámetro.

10) Extracción alcohol tolueno

Para un filamento de 80/100, un largo de aproximadamente 5 metros se limpia cuidadosamente con un trapo blanco, se hace un ovillo con dos dedos, se seca durante una hora en la estufa a 130° y se enfría en el desecador.

Este ovillo de filamento esmaltado seco (aproximadamente 23 g) se pesa a la décima de mg y se le somete a continuación, en un aparato Kumagawa, a 2 horas de extracción por etanol a 96° y después a 2 horas de extracción de tolueno puro. Después de la primera extracción, el etanol es simplemente escurrido.

El ovillo de filamento extraído -

327300



se seca a continuación durante 2 horas en la estufa a 130°, se enfría en el desecador y se pesa de nuevo lo que proporciona el peso del esmalte pasado por solución.

5. A continuación se trata el ovillo por ácido fosfórico al 80% y a 80°C durante algunas horas, hasta la carbonización del esmalte. Se enrolla el filamento despojado, se lava con agua destilada para eliminar toda traza de esmalte carbonizado,
10. se vuelve a formar el ovillo, se seca durante 30 minutos en la estufa a 130°, se enfría en el desecador y se pesa por tercera vez, lo que proporciona, en lo que se refiere a la primera pesada, el peso inicial del esmalte seco antes de la extracción.
15. La pérdida de peso del esmalte se expresa en % del peso inicial de esmalte seco aplicado.
11) Extracción en dicloroetano
La extracción se efectúa durante
20. 2 horas como se indica.
12) Extracción en "Fluido 22"
Se efectúa el ensayo en un aparato de Kumagawa especial durante 16 horas a una presión de 15 kg (o sea a una temperatura de 36°C) y se termina como se expresa anteriormente. Al final de la
25. extracción, una descompresión rápida del aparato y el traslado del ovillo de filamento a una estufa a 120° permite apreciar si ha habido astilladura del esmalte (ensayo conocido bajo el nombre de Blister -
30. Test).



327300

EJEMPLO 1

Se prepara un barniz de esmaltado al 25% de extracto seco, agitando hasta la disolución:

- | | | | |
|-----|---------------------------------------|------|---|
| 5. | Formal polivinílico | 125 | g |
| | Isocianato encubierto | 75 | g |
| | Resol (extracto seco) | 12,5 | g |
| | Resina epoxi | 37,5 | g |
| | Cresol al 40% meta | 375 | g |
| 10. | (Comprendido el disolvente del resol) | | |
| | Xileno técnico | 375 | g |

- Formal: 5,5-6,5% alcohol, 11-12,5% acetato, viscosidad 30 cPo; isocianato: producto de condensación de 3 moles de diisocianato-2,4 tolueno en 1 mol de trimetilolpropano, bloqueado en el fenol; resol: producto de condensación de 1 mol de cresol (60% de meta) con 1 mol de formaldehído; contenido 0,3 en función metilol por 100 g de materia seca; está en solución cresílica al 50% resina epoxi: producto de reacción de epíclorhidrina sobre difenilolpropano; PM medio - 2900, índice de epoxi 0,05-0,06, índice de hidroxilo secundario: 0,36.

Tal barniz presenta a 20° una viscosidad de X = 13 stokes en la escala Gardner.

25. EJEMPLO 2

- Se repite el ejemplo anterior, pero utilizando 295,5 g de cresol y 117 g de una solución que contiene 37,5 g de resina de epíclorhidrina/difenilolpropano PM 7500; índice de hidroxilo secundario: 0,35 y 79,5 g de acetato de etilglicol. El -



327300

barniz obtenido presenta a 20° una viscosidad Gardner Holt de Z = 23 stokes.

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1, pero utilizando 37,5 g de resina epoxi de peso molecular medio = 900 y de índice de hidróxilo = 0,32.

EJEMPLO 4

Se repite el ejemplo 2, con las proporciones siguientes:

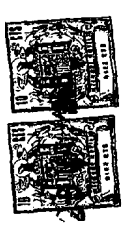
10.	Formal	137,5 g
	Isocianato encubierto	82,5 g
	Resol (extracto seco)	15 g
	Resina epoxi (soluc. 32%)	47 g
	Cresol	343 g
15.	Xileno	375 g

Como pruebas se han ensayado, exactamente en las mismas condiciones de aplicación, los barnices de esmaltado descritos en el ejemplo 1 de la patente francesa 1 259 601 depositada el 13 de abril de 1.960 y en el ejemplo 11 de la patente francesa 1 261 135 depositada el 28 de junio de 1.960, utilizando para estos ensayos de prueba el mismo polivinilformal, el mismo isocianato encubierto y el mismo resol formocresílico que para los ejemplos descritos anteriormente.

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos.

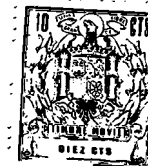
327300 / 13

- 13 -
327300



RESULTADOS DE LOS ENSAYOS SOBRE DIVERSOS FILAMENTOS ESMALTADOS

Barniz de esmaltado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Muestra BF 1 259601 ex. 1	Muestra BF 1 261135 ex. 11
1) Flexibilidad del esmalte	sin fisuras	sin fisuras	sin fisuras	sin fisuras	sin fisuras	sin fisuras
• ruptura al 33% de estirado	1 diámetro	1 diámetro	1 diámetro	2 diámetros	3 diámetros	2 diámetros
• enrollamiento ulterior posible sin provocar fisuras	235%	235%	235%	135 %	100%	135%
• dilatación total calculada	1400 g	1400 g	1400 g	1200 g	1100 g	1200 g
2) Ensayo de abrasión arrastrado para	8 mm	4 mm	10 mm	20 mm	10 mm	10 mm
3) <u>Crazing</u> diámetro mínimo de enrollamiento en el agua	1,4 kV	1,4 kV	1,4 kV	1,4 kV	1,2 kV	1,4 kV
4) Rigidez dieléctrica en seco	1,35 kV	1,35 kV	1,3 kV	1,2 kV	0,9 kV	1 kV
5) <u>Crujido reportado a/100 e de mm</u>	2,3 kV	1,3 kV	2,25 kV	0,7 kV	0,7 kV	0,8 kV
6) Rigidez dieléctrica después de 24 horas de inmersión en el agua	2850C	2950C	2800C	3000C	2750C	2750C
7) Temperatura de termoplasticidad	1 diámetro	1 diámetro	1 diámetro	2 diámetros	2 diámetros	2 diámetros
8) Choque térmico: enrollamiento posible antes del calentamiento	1 diámetro	1 diámetro	1 diámetro	1,5 diámetros	1,5 diámetros	1,5 diámetros
9) Envejecimiento térmico: enrollamiento posible después del calentamiento	0 %	0 %	0 %	0,5 %	0,5 %	0,3 %
10) Grado de extracción alcohol to- lueno	0 %	0 %	0 %	Esmalte	Esmalte	0 %
11) Grado de extracción dicloroetano	qq raros cráteres	intacta	qq cráteres	averiado	averiado	qq cráteres
12) Grado de extracción Fluido 22	0 %	0 %	0 %	0,5 %	0,05 %	0,2 %
Elister Test	intacto	intacto	intacto	intacto	averiado	intacto



Con respecto a las variedades de esmalte ya conocidas, el invento permite obtener una mejora de las propiedades siguientes:

- Elasticidad al estiramiento
- 5. Resistencia a la abrasión
- Resistencia al crazing
- Mantenimiento de la rigidez dieléctrica en el agua
- Resistencia al ácido sulfúrico
- Cualidades térmicas
- 10. Resistencia a la inflación o a la disolución en los diversos disolventes o en "Flúido 22".

Estas mejoras son tanto más sensibles cuanto más elevado es el peso molecular de la resina epoxi introducida en el barniz.

- 15. El barniz según el invento es apto en particular para el esmaltado de los conductores para grupos herméticos de refrigeradores. Puede servir igualmente para el aislamiento de numerosos otros conductores sometidos a severas condiciones de empleo,
- 20. y para todos los revestimientos que exijan cualidades análogas.

El invento se extiende naturalmente a estos diferentes revestimientos y a los soportes que protegen.

- 25. N O T A

- 30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -

327300

28 MAY 1965

principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 28 de mayo de 1.965, bajo el número PV. 18750, acogiéndose por lo tanto a

5. los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE BARNICES AISLANTES";
10. caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Perfeccionamientos en la preparación de barnices aislantes, utilizables en particular para el esmaltado de filamentos eléctricos y aplicables por calefacción sobre dichos filamentos,
15. caracterizados porque se forma una solución de cuatro resinas cuyo extracto seco está constituido por: un 30 a un 65% de un polivinilformal con un contenido de menos de 30% de unidades de alcohol vinílico y con preferencia 5,5 a 7% de alcohol vinílico y de un
20. 9 a un 15% de acetato de vinilo; de un 25 a un 40% de un poliisocianato encubierto, de un 1 a un 20% (en materia seca) de un resol formo-cresílico con contenido hasta 0,5 funciones metilol por cada 100 gramos, de una 1 a un 30% de una resina epoxi de peso molecular
25. comprendido entre 1400 y 8000 e índice de hidroxilo secundario comprendido entre 0,2 y 0,4.

2ª.- Perfeccionamientos en la preparación de barnices aislantes; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

327300



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

Madrid,

28 MAY. 1966

RHONE-POULENC S.A.,

J. GOMEZ ACBO Y MODESTO

Firmado: F. Hernández Ruiz