

341247

PATENTE DE INVENCION

SC. 2931.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN BARNIZ".



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

5. El presente invento, se refiere a nuevos barnices, utilizables en particular para el esmaltado de los hilos eléctricos, a base de formales polivinilícos y de resinas procedentes de la reacción moderada de un fenol con el formaldehido,

341247



a su preparación y a los revestimientos aislantes obtenidos por cocción de estos barnices sobre su soporte.

Es ya conocida la forma de elaborar un

5. esmalte aislante para hilos eléctricos asociando una resina formo-fenólica a un acetal polivinílico. Es así, como la patente francesa 857.432 describe tales composiciones; sin embargo, aunque se pretende en esta patente que los acetatos polivinílicos utilizables pueden prepararse a partir de acetatos de polivinilo completamente hidrolizados, solamente el formal polivinílico citado como ejemplo comprende de hecho un grado no despreciable, del orden de 9,5% a 13% aproximadamente en peso, de unidades de acetato de vinilo. Por otra parte, todos los formales polivinílicos empleados hasta ahora en la preparación de barnices de esmaltado contienen de 7 a 13% aproximadamente de unidades de acetato de vinilo.
- 10.
- 15.

Ahora bien, la solicitante ha descubierto

20. ahora, y ello constituye el objeto del presente invento, que se mejoran de una manera substancial las propiedades del esmalte preparado a partir de un formal polivinílico asociado a una resina formo-fenólica, si se emplea un formal polivinílico que contenga por una parte menos de 0,5% expresado en peso de unidades de acetato de vinilo, con preferencia 0 y, por otra parte, entre 15 y 25% (con preferencia entre 18 y 22%) de unidades de alcohol vinílico.
- 25.

Este resultado es inesperado, por cuanto

30. la mejora de las propiedades del esmalte es relativa-

341247



mente escasa cuando decrece el grado de unidades de acetato de vinilo hasta 1 o 2% aproximadamente, si bien se produce una mejora neta bruscamente cuando este grado desciende por debajo de 0,5%.

5. El empleo de los formales polivinílicos definidos anteriormente confiere al esmalte propiedades notablemente mejoradas, especialmente en lo que concierne a la estabilidad térmica, siendo esta última máxima para un grado de unidades de acetato de vinilo igual a 0. El esmalte es prácticamente insoluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos corrientes, tales como los disolventes clorados o fluorados, como los flúidos refrigerantes, por ejemplo, y no se dilata a su contacto.
10. Los formales polivinílicos comprenden menos de 0,5% de unidades de acetato de vinilo y entre 15 y 25% de unidades de alcohol vinílico, que son productos nuevos, pudiendo obtenerse, por ejemplo, por acción del formaldehído en solución acuosa en un alcohol polivinílico que contenga muy pocas unidades de acetato de vinilo, es decir, cuyo índice de éster se halle comprendido entre 0 y 20, en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico como catalizador y de un diluyente tal como el metanol o el etanol. Cuando ha terminado la reacción, basta añadir agua o colodión hidroalcohólico obtenido para precipitar el formal.
15. En lugar de formaldehído, puede emplearse cualquier compuesto equivalente, tal como dimetoximetano o dietoximetano por ejemplo. El alcohol polivinílico puede elaborarse según cualquier procedimiento
- 20.
- 25.
- 30.



conocido a partir de acetatos de polivinilo de peso molecular variable. Así, por ejemplo, cualquier acetato de polivinilo cuya viscosidad reducida (determinada según la norma francesa AFNOR T 51-013) varíe entre 20 y 100 resulta particularmente conveniente.

5.

La resina formo-fenólica asociada al formal polivinílico, según el presente invento, resulta de la reacción moderada de 0,8 a 1,5 moles, con preferencia de 1 a 1,3 moles, de formaldehído con un mol de un fenol, tal como un cresol comercial que contenga con preferencia 55 a 60% de derivado meta, por ejemplo, en presencia de una base nitrogenada, tal como el amoníaco o una amina como catalizador.

10.

Esta resina que contiene de 0,2 a 0,5, con preferencia 0,3, función metilol para 100 g, puede ponerse en solución en un disolvente del tipo cresol, añadiéndose este cresol después de la formación de la resina.

15.

Para 100 g de materia seca contenida en la composición (o "barniz") de esmaltado, la cantidad de formal polivinílico puede variar entre 35 g y 65 g, preferentemente entre 45 g y 60 g, estando constituido el complemento a 100 g por la resina formo-fenólica. Para el formal polivinílico, esta cifra expresa el extracto seco real, para la resina formo-fenólica expresa

25.

lo que se ha convenido en denominar extracto seco convencional, es decir, determinado según pesada de una muestra de aproximadamente 10 g de resina en solución, contenida en una vasija de ensayo de 8 cm. de diámetro, y calentada a 130° durante 4 horas en una estufa. (La

30.

- 5 -
341247



diferencia entre el extracto seco real y el extracto seco convencional proviene del hecho de que una parte del disolvente, especialmente el cresol, se combina con la resina durante la evaporación).

5. Además del formal polivinílico, la resina formo-fenólica y un disolvente hidroxilado aromático de tipo cresol, el barniz de esmaltado puede igualmente contener un diluyente hidrocarbonado constituido por una fracción media de destilación de petróleo (155°-180° aproximadamente) o xileno técnico cuyo intervalo de punto de ebullición está comprendido entre 138° y 144°.

10. Los barnices así obtenidos pueden aplicarse utilizando cualquier máquina de esmaltar, vertical u horizontal, adaptada a los barnices con base de formales polivinílicos habituales. No es indispensable incorporarles los coadyuvantes especiales, tales como sales orgánicas de estaño, por ejemplo, que los especialistas tienen la costumbre de emplear. Sin embargo, a fin de obtener el mejor grado de reticulación en el esmalte, es preferible llevar la temperatura media del horno de esmaltado a un valor superior en 10 a 20° a la utilizada para los formales polivinílicos habituales. Esta temperatura se sitúa entre 370 y 420° aproximadamente.

15. En los ejemplos que siguen, los hilos esmaltados, de un diámetro nominal de 0,8 mm, han sido sometidos a las pruebas siguientes:

20. 1) Flexibilidad del esmalte.

25. Estirado hasta rotura por tracción brusca,

341247



- el hilo sufre un estirado de un 33%. Si este tratamiento no ha perjudicado el esmalte fuera del punto de rotura, se enrollan los fragmentos estirados en espiras unidas en múltiplos de su diámetro, lo que
5. tiene por efecto estirar considerablemente la parte periférica del esmalte. En efecto, teniendo en cuenta el estirado primitivo de 33%, el estirado total es aproximadamente de:
- 75% para un enrollamiento sobre 5 veces el diámetro
10. 85% para un enrollamiento sobre 4 veces el diámetro
- 100% para un enrollamiento sobre 3 veces el diámetro
- 135% para un enrollamiento sobre 2 veces el diámetro
- 235% para un enrollamiento sobre 1 vez el diámetro
- Se determina el estirado máximo que puede soportar el esmalte.
15. 2) Resistencia a la abrasión (raspadura).
- La resistencia a la abrasión se caracteriza por el número de ciclos de va y ven efectuados por un pequeño cilindro de acero pulido, apoyado sobre el
20. hilo esmaltado por una fuerza de 600 g hasta el desgaste de la capa de esmalte. Esta prueba se realiza según la norma francesa C 31-421.
- 3) Resistencia a la abrasión (arranque).
- Esta prueba consiste en hacer sufrir al
25. esmalte, en el sentido de largo del hilo, una raspadura por una aguja de acero pulido de 0,4 mm de diámetro, que se apoya transversalmente con una fuerza cada vez mayor hasta el arranque brusco del esmalte. La presión se mide a cada instante hasta el momento
30. del arranque. Esta prueba se describe en detalle en

341247



la norma U.S.A., N.E.M.A. MW 15, 1959, páginas 8 y 9.

4) Resistencia al resquebrajamiento en los líquidos polares (Agrietamiento).

5. El hilo esmaltado, sumergido en agua, hecha conductora y humectante por adición de 2% de una solución comercial de alquil-sulfato sódico (Teepol), se enrolla sobre una serie de mandriles de diámetros decrecientes hasta la aparición de fisuras reveladas por conductibilidad. Se indica el menor diámetro de enrollamiento antes de la fisuración.
- 10.

5) Rigidez dieléctrica.

- Esta prueba se realiza sobre hilo retorcido, según la norma N.E.M.A. citada anteriormente. La tensión de crujido se lleva convencionalmente a un espesor de 0,01 mm dividiéndola por el espesor total del esmalte entre las dos almas de cobre.
- 15.

6) Temperatura de termoplasticidad.

- Dos hilos en cruz, colocados entre dos platinas aisladas, unidas a un generador eléctrico, se someten en una estufa a una presión de 1 kg., elevándose la temperatura 2° por minuto. La deformación del esmalte es revelada por el corto-circuito que se establece entre los hilos (Norma francesa C 31-421).
- 20.

7) Extracción etanol-tolueno.

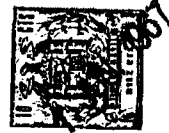
- Un hilo de 0,8 mm de diámetro y de un largo aproximado de 5 metros es cuidadosamente frotado con un trapo blanco, hecho un ovillo con 2 dedos, secado durante una hora a 130° y enfriado después en un desecador.
- 25.

30. Este ovillo de hilo esmaltado seco, pesado

341247



- rápídamente con una precisión de 1/10 de mg, sufre dos horas de extracción por etanol a 96° y después dos horas de extracción por tolueno puro en un aparato de Kumagawa. La extracción en etanol es seguida de un simple escurrido. Después de la extracción en tolueno, se seca el ovillo dos horas a 130°, se enfría en un desecador, y se pesa a continuación con la misma precisión que anteriormente para determinar el peso de esmalte disuelto.
- 5.
10. A continuación se trata el ovillo por ácido fosfórico al 80% a 80°C durante algunos minutos hasta la carbonización del esmalte. Se desenrolla el hilo desnudo, se lava con agua destilada para eliminar cualquier traza de esmalte carbonizado, se hace de nuevo un ovillo, se seca durante 30 minutos a 130°, se enfría en un desecador y se pesa después por tercera vez, lo que permite, por diferencia con la primera pesada, determinar el peso total del esmalte.
- 15.
- La pérdida por extracción se expresa en % del peso inicial de esmalte seco aplicado.
- 20.
- 8) Extracción por dicloroetano.
- Esta prueba es idéntica a la descrita para la extracción en tolueno.
- 9) Extracción por monoclorodifluormetano (fluido 22).
- 25.
- La prueba se realiza en un aparato de Kumagawa metálico, que funciona a presión, operando sobre ovillos de hilo esmaltado, como se describe para la prueba de extracción por tolueno. Se conduce la operación a 36°C bajo una presión de 15 kg. durante 16 horas. Al final de la extracción, una rápida descom-
- 30.



341247

presión y la transferencia del ovillo de hilo a una estufa a 120°C permiten apreciar si ha habido fragmentación del esmalte (prueba conocida bajo el nombre de Blister Test).

5. 10) Resistencia a la abrasión después de la dilatación en los disolventes.

10. La forma operatoria es idéntica a la descrita para la prueba de resistencia a la abrasión por arranque (prueba nº 3), utilizando un abrasímetro unidireccional, concebido para operar sobre el hilo esmaltado sumergido en un disolvente caliente. Se realizan dos pruebas de dilatación, una en una mezcla etanol-tolueno 70/30 y la otra en estireno. La temperatura de cada baño es de 70° y el tiempo de inmersión de 10 minutos. El resultado expresa el porcentaje de la fuerza de arranque después de la inmersión en el disolvente, con relación a la fuerza de arranque en seco.

15. 11) Estabilidad térmica.

20. Esta prueba indica la temperatura máxima a la cual se puede calentar por efecto Joule durante una hora un retorcido de hilo esmaltado, tal como se describe en la prueba de rigidez dieléctrica, sin que su tensión de crujido caiga por debajo de 1000 V.

25. Esta temperatura se determina con ayuda de un par termoeléctrico.

Los ejemplos que siguen, facilitados a título no limitativo, muestran la forma en que puede ponerse en práctica el invento.



341247

EJEMPLO 1 -

Se opera con un alcohol polivinílico de índice de éster comprendido entre 0 y 20. El grado de polimerización del acetato de polivinilo que ha servido para preparar este alcohol corresponde a la viscosidad 60, según la Norma AFNOR T 51-013.

5.

En un recipiente de acero inoxidable resistente a los ácidos minerales fuertes, rodeado por una camisa de circulación de fluido, provisto de un agitador, de un dispositivo de caldeo y capaz de resistir una presión de 2 kg/cm², se colocan:

10.

- 100 g de alcohol polivinílico, tal como se define más arriba
- 300 g de etanol a 96°.

15.

Se pone la mezcla en suspensión por agitación, y después se añade 10 g de ácido sulfúrico y 180 g de una solución acuosa al 30% de formaldehído en peso. Tras cerrar el recipiente, se pone en marcha el agitador y se mantiene la masa reaccional 4 horas a 85°, operación durante la cual se mantiene la presión a 1,4 kg/cm².

20.

A continuación se enfría la mezcla a 50°C y después se añaden 86 g de una solución de sosa al 10% en etanol a fin de neutralizar el catalizador.

25.

Al colodión hidroetanólico alcalino obtenido, se le añade agua con una buena agitación, a fin de precipitar el formal. La resina así aislada, lavada y secada, posee la composición en peso siguiente:

30.

20 % de unidades de alcohol vinílico

341247



0,15% de unidades de acetato de vinilo (determinación efectuada por espectrografía infrarroja).

El 79,85% restante constituye la parte acetalizada del formal polivinílico.

5. La resina así preparada se utiliza en asociación con una resina formofenólica obtenida por reacción moderada de 1,2 moles de formaldehído en solución acuosa al 30% sobre un mol de un cresol que contiene 58 a 60% de metacresol, 35% aproximadamente de paracresol y de 1 a 5% de ortocresol.
- 10.

Esta resina formo-fenólica posee las características siguientes:

- Extracto seco convencional : 40% en peso
- Viscosidad determinada por viscosímetro Gardner-Holt a 20°C : 200 cst.
15. Grado de agrupamiento metilol : 0,33 grupos por 100 g de resina

20. A partir de las dos resinas definidas anteriormente, se prepara el barniz de esmaltado siguiente:

- formal polivinílico : 86,5 g
 - resina formo-fenólica (expresada en extracto seco convencional) : 73,5 g
- 25.
- cresol total : 340 g
 - diluyente hidrocarbonado constituido por una fracción de petróleo hirviente entre 158° y 171° comercializado bajo la marca "Solvesso 100" : 500 g.
- 30.

- 12 -
341247



- Este barniz, que contiene 16% de extracto seco, se aplica sobre hilo metálico según un procedimiento corriente; se opera con ayuda de una máquina de esmaltar vertical, provista de un sistema de revestimiento clásico a hileras, aplicando el barniz por una sucesión de fases de enlucido a temperatura ordinaria y de desecación a 390°. Se utiliza un hilo de cobre de 0,8 mm de diámetro sobre el cual se aplican 6 capas sucesivas, al término de cuya operación el diámetro del hilo es de 0,87 mm.
- 5.
- 10.

El hilo esmaltado obtenido presenta las características descritas en la tabla que sigue.

- A título comparativo, la tabla que se ofrece a continuación indica igualmente el comportamiento de esmaltes obtenidos en las condiciones de este ejemplo, pero a partir de formales clásicos que poseen 12%, 4% y 2%, en peso, de unidades de acetato de vinilo.
- 15.

341247



Grado, en peso, de unidades de alcohol vinílico	6%	8%	10%	20%
Grado, en peso, de unidades de acetato de vinilo	12%	4%	2%	0,15%
1) Flexibilidad del esmalte	225 %	200 %	200 %	175 %
2) Resistencia a la abrasión (raspadura)	60-80	90-100	100-130	250-300
3) Resistencia a la abrasión (arranque)	1000 g	1200 g	1200 g	1500 g
4) Resistencia al resquebrajamiento en los líquidos polares (agrietamiento)	15-25 mm	10-15 mm	10 mm	0
5) Rigidez dieléctrica	1300-1400 V	1450 V	1450 V	1480 V
6) Temperatura de termoplasticidad	220º	225º	225º	250º
7) Extracción etanol-tolueno	5%	3%	2%	0
8) Extracción por dicloroetano	3,5%	3,5%	3%	0
9) Extracción por clorodifluorometano (fluido 22)	1,5%	1%	0,5%	0
10) Resistencia a la abrasión después de dilatación en:				
-mezcla etanol-tolueno	40%	50%	70%	100%
-estireno	40%	40%	80%	100%
11) Estabilidad térmica	230º	230º	230-240º	300-320º

Esta tabla muestra claramente la superioridad del esmalte obtenido a partir de un formal que contiene menos de 0,5% en peso de unidades de acetato de vinilo y de 15% a 25% en peso de unidades de alcohol vinílico. Muestra igualmente que la mejora del nivel medio de las propiedades es proporcionalmente

5.

341247



mucho más importante cuando se reduce el coeficiente de unidades de acetato de vinilo a un valor inferior a 0,5% que cuando se hace variar este coeficiente de 12 a 2%.

5. Se observa más particularmente la excelente estabilidad térmica de este esmalte, su fuerte resistencia a la abrasión y su insolubilidad en los disolventes orgánicos corrientes. Esta última propiedad, especialmente en lo que concierne a los disolventes halogenados (y más especialmente fluorados) los hace particularmente útiles para el aislamiento de los hilos destinados a los motores eléctricos de los grupos herméticos de refrigeradores, los cuales funcionan en contacto con vapor saturante del fluido refrigerante.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 -

Se opera según se describe en el ejemplo 1 con un formal polivinílico, cuya composición en peso es la siguiente:

20. 20% de unidad de alcohol vinílico
0% de unidad acetato de vinilo (determinación efectuada por espectrografía infrarroja).
80% de fracción acetalizada.

25. La estabilidad térmica del esmalte obtenido es de 330°. Puede observarse igualmente que este esmalte conserva una tensión de crujido superior a 1000 Voltios después de un caldeo de 100 horas a 270° mientras que, en las mismas condiciones, el esmalte clásico (formal al 12% de unidades de acetato de vinilo) facilitado a título de comparación en el ejemplo
- 30.

341247



anterior no soporta la prueba a 270° más que durante menos de 15 minutos.

-N O T A-

5. 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 principio fundamental. También se hace constar que el invento

10. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 1 de junio de 1966, bajo el número FV. 63.722, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

15. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN BARNIZ"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.-Procedimiento para preparar un barniz, utilizable especialmente para el esmaltado de hilos eléctricos, caracterizado porque comprende combinar, de 35 a 65%, con relación al peso de materia seca, de un formal polivinílico que contiene menos de 0,5% en peso de unidades de acetato de vinilo y de 15% a 25% en peso de

25. unidades de alcohol vinílico; 65% a 35%, respecto a los pesos de materia seca, de una resina formo-fenólica que resulta de la reacción moderada entre 1 mol de un fenol y 0,8 a 1,5 moles de formaldehído; un disolvente hidroxilado aromático del tipo cresol; y un diluyente hidrocarbonado constituido por una fracción media de

30.

341247

destilación de petróleos.



5. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la resina formo-fenólica resulta de la reacción moderada entre 1,2 moles de formaldehído y 1 mol de un cresol que contiene con preferencia 55 a 60% de derivado meta.

3^a.-"Procedimiento para preparar un barniz"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

10 JUN 1967

J. GÓMEZ ALISO Y MODA
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz