

21 SEP



344623

344623

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA  
PATENTE DE INTRODUCCION

Por DIEZ AÑOS, a favor de D. Juan Luna Wennberg, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Avda José Antonio nº 678

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PINTURAS AL HORNO"

5. Es sabido que se pueden preparar pinturas al horno por reacción del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico, o de derivados funcionales de éstos ácidos con mezclas de gliceras y de polioles superiores, en particular la glicerina, reacción que da poliésteres esencialmente
10. lineales o poco ramificados que contienen grupos hidroxilos libres. Estos productos pueden reticularse en estado insoluble e infusibles mediante reacciones y reticulaciones, por ejemplo con diisocianatos o ésteres de



344623

15. ésteres de ácidos metálicos, por ejemplo titanatos de alcoholo,.Los productos de este tipo se utilizan particularmente como aglutinante de barnices aislantes de hilos eléctricos. Pero en esta utilización, la resistencia al choque térmico de los revestimientos preparados de la manera anteriormente descrita no ha sido siempre suficiente.

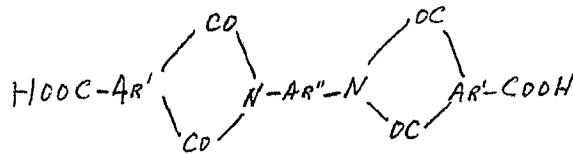
20. Se sabe asimismo que se pueden preparar revestimientos resistentes a temperaturas elevadas, particularmente para los conductores eléctricos mediante reacción a baja temperatura de dianhidrido de ácidos aromáticos tetracarboxílicos en particular el dianhidrido del ácido piromelítico, sobre diaminas aromáticas, eventualmente polinucleares, en particular el 4,4 -dianinodifeniléter en presencia de un disolvente fuertemente polar que no contenga átomos de hidrógeno que reaccionan con el grupo anhídrido Este procedimiento permite obtener soluciones de poliamidas lineales que poseen grupos carboxilos libres en las proximidades de cada uno de los grupos carbonamidas. Después de evaporización del disolvente, estas poliamidas que contienen grupos carboxilos se transforman después de calentar y con desprendimiento de agua, en poliimidas esencialmente lineales, que dan revestimientos, los cuales sólo fundan al descomponerse y que poseen excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Sin embargo los productos no endurecidos presentan el inconveniente de una conservación limitada, incluso a baja temperatura al cabo de periodos demasiado cortos se vuelven inutilizables, debido a la formación de un gel. Se ha pensado naturalmente en bloquear los grupos carbocilos libres de las poliamidas disueltas por salificación con bases orgánicas para evitar la reacción no deseada de gelificación; esta modificación ninguna mejo-

344623



notable de la estabilidad al almacenamientos.

- El solicitante ha descubierto que se obtenían barnices al horno apropiados para la aplicación de revestimientos resistentes al calor y al choque térmico, en particular barnices para conductores eléctricos, cuando se sometía a policondensación, de una forma conocida, unas mezclas de dioles y/o de polioles superiores y mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos que no forman anhídridos intramoleculares, o de derivados funcionales de estos ácidos y/o de ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imídicos, de fórmula general:



- en la cual Ar' designa radicales aromáticos y N-Ar designa radicales de diaminas pudiendo estar situados los grupos en un grupo fenileno p en grupos fenilenos diferentes y varios grupos fenilenos pueden estar condensados o unidos entre sí por enlaces C-C, por grupos alcoholeno o cicloalcoholeno o por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos.

- Se disuelve a continuación los productos de condensación en disolventes apropiados. Después de añadir sustancias conocidas de acción reticulante, como endurecedores se pueden endurecer los barnices del invento, calentándolos.

Como ácidos aromáticos tricarboxílicos se puede utilizar por ejemplo el anhídrido trimelítico y el anhídrido hemimelítico.

Como dialcoholes que se pueden utilizar en el inven

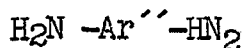


75. to, mencionaremos por ejemplo los polimetilenos glicoles los dioles cicloalifáticos, p.ejm. el dimetilolciclohexano, el quinitol, dioles aromáticos-alifáticos, p. ejem. los xilileno glicoles o los productos de oxietilación de los difenoles, como el dioxietoxidifenilpropano o los dioxietoxibencenos; como polioles superiores, se utiliza p.ejem. la glicerina, el pentaeritritol, el trimetilol-propano, el hexano diol, el sorbitol, etc.

80. Como disolventes utilizables para los policondensados descritos se mencionará p. ejemp., los cresoles, los xilenoles, el diacetona-alcohol, el acetato de metilglicol, eventualmente mezclados con hidrocarburos aromáticos.

85. Para endurecer los barnices al horno, se utilizan sustancias conocidas por su acción reticulante, como los titanatos de alcohol o de arilo, las sales solubles en aceite de Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Ti, V, Zn, Cd, Pb, Ca, los poliisocianatos y los poliisocianatos "bloqueados".

90. Se obtienen los ácidos dicarboxílicos que contienen los grupos imidas por reacción de los anhídridos de ácidos tricarboxílicos aromáticos, preferentemente el anhídrido trimelítico, con diaminas aromáticas de fórmula:



95. en la cual  $\text{N}-\text{Ar}''-\text{N}$  = tiene el significado indicado anteriormente, en frío, eventualmente en presencia de un disolventes inerte, en una proporción molar de 2 : 1 ; se calienta a continuación el producto de reacción utilizando el disolvente como agente de arrastre para el agua de reacción que hay que separar hasta que se haya formado la imida.

100. Se ha observado igualmente que se podía evitar esta

105.

344623



- preparación especial de los ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imidas y limitares a calentar lentamente a la temperatura necesaria para la policandensación en atmósfera de nitrógeno y agitando, la mezcla de reacción que consiste en dioles y polioles los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados funcionales, el anhídrido tricarboxílico y la diamina aromática. Esta forma más sencilla de realizar la reacción es posible debido a que
110. el estadio de reacción que más fácilmente se realiza en la mezcla de reacción, teóricamente susceptible de dar lugar a numerosas reacciones, es la adición de un grupo amino sobre el grupo anhídrido del anhídrido tricarboxílico con formación de un grupo carbonamida y de un grupo carboxilo libre en posición orto del grupo carbonamida; estos dos grupos se transforman fácilmente en un grupo imida a temperatura elevada e incluso, aparentemente cuando el grupo carboxilo vecino del grupo carbonamida al principio libre, está esterificado. Es evidente que se produce este
115. proceso de reacción pues se logra policandensar una mezcla que consiste en 0,1 mol del tereftalato de dimetilo - 0,1 mol de anhídrido trimetilico, 0,05 mol de 4,4'-diaminodifenilmetano y 0,25 mol de etileno de glicol en presencia de cantidades catalíticas de trióxido de antimonio y
120. de acetato de cadmio, en un producto soluble, fusible de índice de viscosidad 0,5 (determinado a 25° C en una mezcla fenol/tetracloroetano, 60/40, en peso, 1 g de sustancia en 100 ml de solución). Si se produjese otro mecanismo de reacción, un producto tan fuertemente policondensado tendría
125. que ser ya insoluble e infusible como consecuencia de una reticulación de tres dimensiones.
- 130.
- 135.



344623

140. Se entiende por resistencia al choque térmico, la aptitud de la capa aislante de un conductor eléctrico para resistir aumentos bruscos de temperatura. En los ejemplos siguientes, esta propiedad se ha medido de la forma siguiente:

145. Se enrolla hilo eléctrico barnizado alrededor de mandriles de diámetro variados con el fin de obtener hélices de hilo conforme con la norma alemana DIN 46 453. Se provoca pues de esta forma alargamientos diferentes de la fibra exterior de las capas del hilo eléctrico. Las hélices de hilo se calienta entonces durante quince minutos a 180° C y se examinan las grietas que se han producido eventualmente en la capa de barniz. El hilo barnizado que posee la mejor resistencia al choque térmico es el que resiste el esfuerzo térmico sin formación de grietas para el mayor alargamiento de la fibra exterior. Los ejemplos siguientes elustran el invento sin limitarlo sin embargo. En estos ejemplos, las indicaciones de partes y porcentajes se entienden referidas a peso, salvo indicaciones contraria.

155. Ejemplo 1.- Se calienta en atmósfera de nitrógeno de y agitado durante aproximadamente ocho horas a una temperatura interna de aproximadamente 195 a 230°C, con el fin de mantener constantemente al temperatura de los valores a proximadamente 100 °C, 297 g de tereftalato de dimetilo (1,53 moles), 148 g de anhídrido trimelítico y de un mol de 4,4'-diaminodifenilmetano en el xileno con eliminación azeotrópica de agua de reacción, con un índice de ácido de 320 en lugar de 206 calculado por la teoría para la dicarboxidiimida correspondiente, lo que corresponde a 0,26 moles de productos de reacción, 92 g de glicerol ( 1 mol) y 83 g de etileno glicol (1,34 moles) en presencia de 0,8



344623

g de octoato de plomo. Se recoge en el curso de la reacción 130 ml de un destilado que consta de metanol formado en la transesterificación del tereftalato de dimetilo, agua y de un poco de glicol. Se para la reacción en cuanto el índice de viscosidad de la resina, determinado sobre una solución de 1 g de sustancia en 100 ml de solución en 1 mezcla fenol tetracloroetano (60:40) a 25° C, ha alcanzado un valor de 0,089. Se obtiene una resina pardo rojiza, dura y quebradiza a temperatura ambiente, cuyo contenido de producto de reacción ácido trimelítico-diamina es de 15 moles % del contenido total de ácido dicarboxílico (resina A)

180. Ejemplo 2.- Las proposiciones de reactivos corresponden a las del ejemplo 1, pero se utiliza en lugar del producto de reacción anhídrido trimelítico-diamina, 100 g de anhídrido trimelítico (0,52 moles) y 51,5 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (0,26 moles). La mezcla de reacción se lleva a 195° C, agitadola, en unas dos horas aproximadamente.

185. Las demás condiciones son idénticas a las del ejemplo 1 (Resina B)

190. Ejemplo 3.- Las proporciones de los reactivos son las mismas que las del ejemplo 2 pero se utiliza en lugar de 4,4'-diaminodifenilmetano, 64,5 g de 4,4'-diaminodifenilsulfonio (0,26 moles). El procedimiento de separación es el mismo que en el ejemplo 2 (Resina C)

195. Las resinas A, B, C, se han disuelto en la proporción: 35 partes de resina/ 45 partes de cresol/ 19 partes de benceno disolvente/ 1 parte de titanato de butilo polimero, - y se han cocido al horno sobre hilo de cobre de 0,6 mm en las condiciones siguientes:

344623



	Longitud del horno, m .....	2,00
	Temperatura del horno, ° C .....	390
200.	Número de pasadas .....	8
	Velocidad de salida, m/mm .....	4,2

Los resultados de las pruebas más importantes se reúnen en el cuadro siguiente

	Resina A	Resina B	Resina C
205.	Resistencia a la abrasión : norma NUMA NW 55-1955, párrafo 5.2.3. (doble carrera)..		
	45	43	50
210.	Resistencia al choque térmico a 180° C; 15 minutos (alargamiento de la fibra externa) % .....		
	50	50	50
	Resistencia al calor bajo presión, norma alemana DIN 46 453/12.1., ° C .....		
	295	290	320
215.	Alargamiento máximo de la fibra externa después de 500 h de envejamiento a 180 ° C, % .....		
	13	25	40

220. La dureza de la superficie (dureza al lápiz) es - para todas las resinas igual a 4H; después de treinta minutos de estancia en etanol, benceno, tricloroetileno agua y acetado de butilo a 50 ° C, está comprendida entre 3 H y 4 H; después de estar en acetona es igual a B.

225. Los resultados de estos ensayos muestran que las - resinas del invento presentan después de la cocción, y comparandolas con otros barnices aislantes de hilos de la clase de calor F, una excelente dureza y una excelente resistencia a los disolventes; además presentan una mejor resistencia al choque térmico; para los barnices aislantes anteriores de hilos con resinas de tereftalato,



utilizados corrientemente en esta clase de calor, el alargamiento externo es de 30 a 40%

230. Las características eléctricas como el factor de pérdida de frecuencias variadas y de temperaturas variadas y la resistencias variadas de aislamiento en condiciones variadas, son aproximadamente las mismas que las de los barnices aislantes de hilos comparables a base de tereftalato.
- 235.

### REIVINDICACIONES

#### PRIMERO.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PINTURAS AL

HORNO, caracterizado sobre todo por los puntos siguientes, tomados aisladamente o en combinación

240.

1º.- Se somete a policondensación de una forma conocida unas mezclas de dioles y/o de polioles superiores con ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imidas de fórmula general:

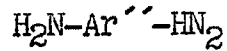
245. en la cual Ar' designa radicales aromáticos y N-Ar''-N designa radicales de diaminas cuyos amino pueden ser llevados por un grupo fenileno o por grupos fenileno diferentes, pudiendo estar ligados varios grupos fenilenos juntos por condensación de núcleos, por enlace C-C, por grupos alcohílicos o cicloalcohílicos o por heteroátomos eventualmente en mezclas con ácidos dicarboxílicos aromáticos o los derivados funcionales de dichos ácidos y se disuelven los productos de condensación en disolventes apropiados:
- 250.

255. 2º.- En lugar de utilizar ácidos dicarboxílicos que contienen grupos imidas, se les forma por policondensación a partir de anhídridos tricarboxílicos de los que se deri



344623

van y de diaminas de formula general:



SEGUNDA.-PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PINTURAS AL

HORNO, según la reivindicación anterior, ca  
racterizado además porque la utilización de barnices  
al horno preparados como se describe en la anterior  
reivindicación en 1ª y 2ª, como agentes de revestimien  
tos, utilización en la cual se endurecen los barni  
ces calentandolos después de añadir sustancias reticu  
lantes conocidas, de preferencia, ésteres alcohólicos  
de ácidos metálicos.

TERCERA.-PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PINTURAS AL  
HORNO.

Todo ello tal y como se presenta en la adjun  
ta memoria que consta de 10 hojas foliadas y mecanogra  
fiadas por una sola cara.

Madrid, a 30 de Agosto de 1.967

P.A.

OFICINA TECNICA  
FRANCOS-FLOREZ