

344625



344625

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 PARA LA OBTENCION DE BARNICES  
DE COCCION AISLANTES

- 5.- Se conoce la utilización de barnices para el aislamiento de hilos conductores de electricidad que contienen como aglutinantes de poliéster, particularmente aquellas que se preparan por reacción de tereftalato dialcohólico con glicoles. Se sabe también formar el aislamiento a partir de una
- 10.- resina de poliéster formada por el producto de reacción de:
- 1º. Aproximadamente 25 a 56 equivalente por ciento de ácido tereftálico, de ácido isoftálico y de una mezcla de estos dos ácidos o de un derivado de éstos ácidos con un ra-



dical, fijado al grupo o a los grupos carbonilos facilmente sustituible por el grupo alcoxilo de un alcohol.

15.- 2º.-Aproximadamente 15 a 46 equivalentes por ciento de etilenglicol, y

3º. Aproximadamente 13 a 44 equivalente por ciento de un alcohol alifático saturado polivalente que contiene por lo menos tres grupos hidroxilos.

20.- Para todos estos aislantes se preapara la resina poliester de base por esterificación del ácido tereftálico o de preferencia por transesterificación de tereftalatos dialcohólicos monómeros con alcoholes polivalentes, particularmente glicoles.

25.- Se conoce también la utilización como barnices de cocción, por ejemplo para el aislante de hilos conductores de corriente, de barnices preparados por condensación de dianhidrido de ácido piromelítico con diaminas aromáticas o alifáticas o anhídrido de ácido trimelítico con diaminas aromáticas o alifáticas y alcoholes y valencias. Estas resinas se utilizan aisladamente o en mezcla con los productos de reacción del tereftalato de metilo con alcoholes divalentes y trivalentes. Los barnices para hilos preparados sobre esta base se distinguen por su estabilidad térmica sorprendentemente elevada y sus notables propiedades mecánicas.

30.- Según el invento se preparan estos barnices de cocción particularmente aislantes eléctricos que tienen propiedades comparables, incluso mejores utilizando barnices preparados a partir de ésteres insolubles de peso molecular elevado de ácido tereftálico y/o isoftálico, principalmente ésteres de dioles tales como los que se utilizan para la fabricación de fibras o de hojas. Estos ésteres de peso

35.-

40.-



- 45.- molecular elevado pueden ser bien productos simples, bien ésteres mixtos o mezclas de éster. Los ésteres de ácido tereftálico son los que preferimos. Así pues, los barnices aislantes según el invento no están formados a partir de ácidos dicarboxílicos libres o de sus ésteres alcohólicos, sino que se obtienen bajo formas de resinas poliéster solubles por reacción de los ésteres antes mencionados de peso molecular elevado con alcoholes por lo menos divalentes, preferentemente trivalentes, tales como el etileno glicol, el 1,2-propandiol o el 1,3-propandiol, el 1,3-butaldiol, el 2,2-dimetilpropandiol, el p,p-dihidroxidiciclohexilpropano, la glicerina, el trimetiloletano o el trimetitolpropano, la pentacritrita, la sorbita, el producto de fijación de dos moléculas de óxido de etileno sobre el p,p-dihidroxidifenilpropano, el 1,4-dimetilolciclohexano, etc., a temperaturas superiores a 180°C, y por debajo del punto de descomposición de uno de los cuerpos en reacción preferentemente entre 200 y 300°C. En esta reacción se utilizarán por lo general los alcoholes en una proporción de 30 a 120, preferentemente de 60 a 100 equivalentes por ciento con relación a las unidades carboxilo contenidas en el poliéster de peso molecular elevado. Si se utilizan las mezclas de alcoholes trivalentes con otros alcoholes, la proporción de los alcoholes trivalentes en estas mezclas asciende de preferencia a por lo menos 10 moles por ciento, por ejemplo 20 a 60 moles por ciento. La proporción de los alcoholes por lo menos cuadrivalentes no retrasa por lo general los 20 moles por ciento.
- 50.-
- 55.-
- 60.-
- 65.-
- 70.-
- 75.- Sin embargo, según una forma de realización preferida, se siguen modificando los productos antes mencionados. Para ello, se transesterifican además los ésteres antes mencionados de ácido tereftálico y/o isoftálico a la tem-



- peraturas indicadas - en un orden de suceción cualquiera - con alcoholes polivalentes, p. ejem. los alcoholes antes mencionados y ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y/o tetracarboxílicos capaces de formar anhídridos y se hace reaccionar a continuación el producto de reacción, a temperaturas de 170 a 250°C p. ej. con aminas polivalentes que contienen por lo menos dos grupos de aminas primaria. En este caso se puede efectuar también la transesterificación en una sola fase, sea con (A) mezcla de alcoholes polivalentes y ácidos polibásicos, sea con (B) ésteres de bajo peso molecular de alcoholes polivalentes y de ácidos polivalentes, o se puede efectuar transesterificación primeramente con una mezcla de alcoholes polivalentes y de ácidos polibásicos o uno de los ésteres antes mencionados y haciendo reaccionar el producto de la reacción con otra cantidad de alcohol polivalente y otra cantidad de ácido polibásico. En lugar de los ácidos se pueden utilizar también derivados formados por éster, tales como los anhídridos o sus ésteres con alcoholes monovalentes o polivalentes. Los ésteres del tipo de maleato de bis (etilenglicol) deben considerarse como alcoholes divalentes.
- Acidos policarboxílicos apropiados capaces de formar anhídridos son por ejemplo los ácidos maléicos, itacónico, citracónico, succínico, ftálico, piromelítico, trimelítico y melofánico, mezclas de ácidos carboxílicos bencénicos tales como los que obtienen en la oxidación por ejemplo, de carbones con el ácido nítrico, de productos de condensación del anhídrido maléico con el ácido abiético o el estireno, de ácidos grasos de enlaces dobles conjugados tales como el ácido 9,11-linoléico o el ácido eleosteárico, productos de fijación del anhídrido maléico sobre terpenos o mezclas de tales ácidos policarboxílicos. Los ácidos tribásicos o
- 80.-
- 85.-
- 90.-
- 95.-
- 100.-
- 105.-

344625



tetrabásicos son los mejores.

- 110.- Se utilizan por lo general los alcoholes polivalentes y los ácidos carboxílicos por lo menos divalentes capaces de formar anhídridos en una proporción respectiva de aproximadamente 10 a 50 equivalentes por ciento, y preferentemente en una proporción total de aproximadamente 10 a 40 equivalentes por ciento, por ejemplo 43 por ciento. Antes de adicionar la amina se utiliza de preferencia un exceso de grupos hidroxilos con relación a los grupos carboxilos, lo más frecuentemente un exceso de por lo menos 5 equivalentes por ciento. La expresión "equivalentes por ciento" se refiere a la totalidad de los grupos funcionales equivalentes contenidos en la mezcla de reacción. Como grupos equivalentes se consideran por una parte los grupos amina e hidroxilos, así como los que existen combinados del tipo éster, por ejemplo bajo forma de éster maléico del monoetileno glicol o en el éster de peso molecular elevado, y por otra parte los grupos carboxilos incluidas las partes ligadas bajo formas de ésteres. Los grupos aminas primarios se cuentan por dos equivalentes.
- Las aminas pueden ser de naturaleza alifática o aromática y contienen de preferencia dos grupos aminas primarios sobre el núcleo aromático; se puede mencionar por ejemplo la etilendiamina, la dietilentriamina, la propilen diamina, el pentameten o hexameten diamina, la fenilen diamina, la bencidina, diaminodifenilmetano, el diaminodifeniletano, el éter diaminodifenílico, productos de transesterificación de p,p-difenilolpropano con el etileno imina y mezclas de tales compuestos. Se utilizan adecuadamente en una proporción de 3 a 45, preferentemente 5 a 40 equivalentes por ciento.
- 140.- Las resinas obtenidas según el invento tienen una excepcional resistencia al calor. Se distinguen en su consti-



tución estructural y también en sus propiedades, de los productos correspondientes preparados según la técnica conocida a partir de materias primas monómeras. La utilización de estas resinas poliéster especiales como barnices de cocción y sobre todo como barnices aislantes trae consigo el considerable progreso técnico que se puede conseguir al sacar partido de los residuos de productos que sostienen resinas de poliésteres de pesos moleculares elevados que se producen obligatoriamente en la fabricación de fibras o de hojas de cuya utilización presentaba dificultades hasta la fecha.

145.-

150.-

155.-

Los ejemplos no limitativos que siguen permitirán comprender bien como se pueden preparar los barnices del invento.

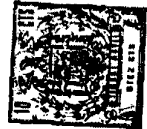
160.-

165.-

Ejemplos 1 a 6.- Se calienta al amparo de un gas de protección y agitando a temperaturas comprendidas entre 220 y 270°C, 200 gramos de residuos de éster de peso molecular elevado de ácido tereftálico y de etilen glicol con proporciones diversas de etilen glicol y/o de glicerina hasta obtener una resina clara en frío. Después de enfriar a 150°C se añaden diversas proporciones de anhídridos trimelítico y de 4,4-diaminodifenilmetano, y luego se mantienen la masa en un vacío de 20 a 30 mm. de mercurio a una temperatura que se eleva progresivamente hasta 220°C hasta que el punto de fusión de la resina está comprendido entre 60 y 90°C. El cuadro siguiente indica las proporciones de los cuerpos reaccionantes.

170.4

Ejemplos 7 y 8.- Se calienta a una temperatura de 200 a 250°C, bajo una atmósfera de gas de protección, 200 gramos de residuos de éster de peso molecular elevado de ácido tereftálico y de etilen glicol con diversas cantidades de anhídrido trimelítico y maléico hasta obtener una masa fundida que se pueda remover; se añade a continuación gota a gota en un periodo de dos horas a una temperatura de



- 175.- 200 a 230°C la mezcla de etilen glicol y de glicerina y 30 minutos más tarde se añade lentamente el 4,4-diaminodifenilmetano a una temperatura inferior a 180° C. Cuando la adición se ha terminado se remueve la mezcla a una temperatura de 210 a 230°C hasta que el punto de fusión de la resina clara y pulverizable obtenida sea 70 a 80°C. Las proporciones de los cuerpos reaccionantes se indican en el cuadro 1 siguiente:

C U A D R O - I

185.-

| Ejem.                              | Ester de peso mol elevado - Etilen glicol (g) | Glicer. (g) | Anhidrid. Anhid. Trimelit, maleic. (g) | 4,4-diaminodifenilmetano (g) |
|------------------------------------|---|-------------|--|------------------------------|
| de ac. tereftálico y de glicol (G) |   |             |  |                              |

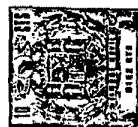
- 190.- Ejemplos 9 a 13.- Se puede utilizar un producto preparado de la forma especificada a continuación a partir de las materias primas indicadas en el cuadro II siguiente:

C U A D R O - II

195.-

| Ejem. | Ester de peso molecular elevado del ácido tereftálico del etilen glicol (g) | Alcohol polivalente (g) |
|-------|---|-------------------------|
| 9     | 200 (bajo forma de desechos de fibras)                                      | Glicerina 100           |
| 10    | 200 (bajo forma de desechos de hojas)                                       | Glicerina 50            |
| 11    | 200 (bajo forma de recortes)  | Glicerina 10            |
| 200.- |   |                         |
| 12    | 200 (bajo forma de recortes)  | Pentacritrita 15        |
|       |   | Pentacritrita 17        |
| 13    | 200 (Bajo forma de recortes)  | 1,3 Butanodiol 7        |

- 205.- Se calienta el alcohol polivalente en una caldera provista de un agitador a una temperatura de 200 a 220°C bajo un gas de protección. Se introduce a continuación



en pequeñas proporciones, al mismo tiempo que se va re-  
moviendo, éster de peso molecular elevado de ácido te-  
reftálico y de glicol. Se eleva la temperatura hasta 250  
210.- a 300°C y se mantiene a este nivel hasta haber obtenido  
una resina clara en frío que funde por encima de los 70°C.  
Resulta conveniente mantener al final la resina a una  
temperatura de 200 a 220°C durante media hora o una hora  
en un vacío de 30 a 50 mm. de mercurio, pues de ésta for-  
215.- ma se eleva el punto de fusión y se mejora la solubilidad.  
La resinas tienen de preferencia un punto de fusión de  
80 a 110°C.

Las resinas obtenidas según los ejemplos proceden-  
tes son solubles dando soluciones claras, en fenol, cre-  
220.- sol, xilenol dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo,  
así como en mezclas de cresol y de xilol técnico. Se uti-  
lizan como barnices de aislamiento eléctrico preferente-  
mente bajo forma de solución en cresol con ayuda de las  
técnicas y de máquinas usuales. Su temperatura de cocción  
225.- oscilan entre 350 a 450°C. Se puede acelerar el endure-  
cimiento de una manera conocida por ejemplo añadiendo de  
1 a 5% de butilato de titanio o de un alcoholato de alumi-  
nio estabilizados con compuestos ceto-enólicos, por ejem-  
230.- plo con éster acetilacético, o de diisocianatos estabi-  
lizados. Los barnices obtenidos se distinguen por una no-  
table resistencia al desgaste por abrasión. Así como por  
pérdidas muy pequeñas de elasticidad después de un lar-  
go envejecimiento térmico a temperaturas superiores a  
120°C. Además, los productos modificados por las aminas,  
235.- en particular, tienen una resistencia térmica y una re-  
sistencia al choque en calientes notables.

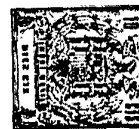
Las particularidades del invento se indican abrevia-  
damente y de una forma no limitativa en el resumen siguien-  
te.



REIVINDICACIONES

- 240.- PRIMERA.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BARNICES DE COCCION AISLANTES, caracterizado por estar obtenidas a partir de alcoholes polivalentes y de ácido isoftálico o tereftálico, estos barnices contienen resinas poliester preparadas por reacción de ésteres insolubles de peso molecular elevado de ácido tereftálico y/o isoftálico y de glicol con alcoholes por lo menos divalentes, de preferencia trivalentes y que pueden presentar además sobre todo las particularidades siguientes, por separado en diversas combinaciones.
- 245.-
- 250.- 1. Se efectúa la reacción del éster con el polivalente a una temperatura superior a 180°C, preferentemente entre 200 y 300°C.
2. La resina poliester tienen un punto de fusión superior a 70° y de preferencia comprendida entre 80 y 110°C.
- 255.- 3. El alcohol polivalente se utiliza en una proporción de aproximadamente 30 a 120 equivalentes, de preferencia 60 a 100 equivalentes, por 100 unidades carboxílicas contenidas en el éster.
4. Se condensa además del producto de la reacción con ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y/o tetracarboxílicos capaces de formas anhídridos, así como con aminas polivalentes que contienen por lo menos dos grupos aminas primarios (preferentemente ligados a un núcleo aromático).
- 260.-
- 265.- 5. Se efectúa la reacción con las aminas a temperaturas de 170 a 250°C.
- 6.- Para preparar un producto de reacción con aminas se utilizan mezclas de alcoholes trivalentes con otros alcoholes; la proporción de los alcoholes trivalentes en estas mezclas es de por lo menos 10 moles y de preferen-
- 270.-

344625



cia de 20 a 60 moles por ciento.

275.- 7. Para preparar un producto de reacción con aminas se utiliza un componente alcohólico que contiene como máximo 20 moles por ciento de un alcohol por los menos cuadrivalentes.

280.- 8. Para preparar un producto de reacción con aminas se utiliza el alcohol polivalente y los ácidos carboxílicos por lo menos divalentes capaces de formar anhídridos en una proporción respectiva de 10 a 50 equivalentes por ciento y de preferencia en una proporción total de 10 a 40 equivalentes por ciento.

9. Antes de añadir la amina existe un exceso de por lo menos 5 equivalentes por ciento de grupos hidroxilos con relación a alos grupos carboxilos.

285.- 10.- Se utiliza la amina en una proporción de 3 a 45 de preferencia de 5 a 40 equivalente por ciento.

SEGUNDA.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BARNICES DE COCCION AISLANTES, según la reivindicación anterior, caracterizado por objetos revestidos con barniz tales como los que se especifican bajo 1º.

290.- TERCERA.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BARNICES DE COCCION AISLANTES,

295.- Todo ello tal y como se presenta en la adjunta memoria que consta de 10 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 30 de Agosto de 1.968

SECRETARIA  
FRANCISCO J. GARCIA  
*[Handwritten signature]*