

402445

cp.

H.N. Vazirani, 8/9



- 5 ABR. 1954

Int. Cl.: <i>CO8G, H01B</i>

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, con domicilio en 195, Broadway, NEW YORK, N.Y. (EE.UU.).

por:

"Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, especialmente destinadas a aislamiento de conductores".

====:000:====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a.

La presente invención se refiere a resinas sintéticas poliésteres, y más concretamente a resinas poliésteres



que contienen ácidos aromáticos polifuncionales, polioles de cadena corta, y un compuesto alifático de cadena larga.

Las necesidades de la industria de las comunicaciones para alambre de bobinado de empleo en bobinas, transformadores, relés, etc. son muy importantes, del orden de millones de kilogramos por año. Este alambre debe ser dotado generalmente de un revestimiento aislante. Una formulación de revestimiento que se emplea actualmente es un compuesto oleoresinoso que se hace de aproximadamente iguales partes de aceite de ricino y "Pentalyn-g" que es la marca registrada de una resina disponible comercialmente. Se lleva a cabo el revestimiento con regimenes de producción haciendo pasar el alambre sobre un rodillo de revestimiento parcialmente sumergido en un baño de una solución de sólidos de resina parcialmente curados en una mezcla de disolventes orgánicos, permitiendo la evaporación de los disolventes y curando la resina por calentamiento. De este modo, actualmente se da salida directamente a la atmósfera a grandes cantidades de dichos disolventes. Evitar dicha salida proveyendo para ello quemadores catalíticos para descomponer los disolventes requeriría un importante desembolso económico. De acuerdo con una variante, dicha salida de disolvente se puede impedir empleando una formulación de resina cuyo estado parcialmente curado es soluble en medio acuoso de manera que sería expedido principalmente vapor de agua a la atmosfera. Sin embargo, las resinas disponibles en el mercado que son solubles en medio acuoso no son generalmente apropiadas por empleo como revestimientos aislantes en aplicaciones eléctricas. Tales resinas carecen en general de una o más de las siguientes características convenientes: (1) coste de materiales

402445

- 3 -



bajo, (2) curado térmico rápido, (3) revestibilidad, (4) resistencia a la ruptura dieléctrica, (5) resistencia al calor, y (6) resistencia mecánica y flexibilidad.

Se han hecho esfuerzos de fabricación y se continúan haciendo para hallar una composición de resina adecuada soluble en agua para emplear como revestimiento aislante eléctrico.

Se han desarrollado resinas del tipo poliéster álcali-solubles (es decir, solubles en álcali) que presentan características excelentes como composiciones de revestimiento, y particularmente como revestimientos aislantes para alambre. Las resinas están compuestas de uno o más ácidos o anhídridos aromáticos polifuncionales, un compuesto alifático de cadena larga que contiene al menos dos grupos funcionales hidroxilo, estando el compuesto presente en una cantidad de un 10 a un 40% en peso del peso total de la resina, y uno o más polioles de cadena corta en una cantidad suficiente para aportar la relación total de grupos funcionales hidroxilo (comprendiendo los de los compuestos alifáticos de cadena larga, así como los de los polioles de cadena corta) a los grupos ácido (relación OH/COOH) desde 1,05 a 1,3. Los ácidos o anhídridos aromáticos polifuncionales comprenden un ácido o anhídrido trifuncional y hasta un 50% en peso de un ácido o anhídrido difuncional. Los polioles de cadena corta comprenden dioles y trioles.

En consecuencia, la invención consiste en unos perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas, que comprenden por lo menos un ácido aromático polifuncional difuncional o trifuncional que contiene grupos ácido; un compuesto alifático de cadena larga que contiene al menos dos



grupos funcionales hidroxilo, estando el compuesto presente en una proporción de un 10 a un 40% en peso del peso total de la resina y con al menos un diol o triol presente en una proporción suficiente para llevar la relación total entre los grupos funcionales hidroxilo y los grupos ácido en la resina de 1,05 a 1,3 siendo la resina soluble álcali en un estado no curado.

La presente invención provee, además, una resina sintética.

Las composiciones preferidas de dichas resinas pueden contener ciertos polioles de cadena corta que tienen enlaces éter en una proporción suficiente para dar como resultado de 0,1 a 0,5 o por lo menos 0,2 a 0,5 de enlaces éter para cada grupo de hidroxilo del poliol de cadena corta.

El curado de las resinas se efectúa mediante calor hasta un peso molecular de alrededor de 2.000 a 5.000 y son solubles en medios acuoso alcalino en estado parcialmente reaccionado.

El ácido o anhídrido aromático trifuncional presente en la resina es generalmente ácido o anhídrido trimelítico. Si se desea para reducir el número de grupos funcionales con el fin de disminuir la solubilidad de la resina parcialmente curada o para limitar el peso molecular obtenible en la resina curada, hasta un 50% en peso del ácido o anhídrido trifuncional tal como anhídrido ftálico o ácido isoftálico. Más allá del 50% tanto la solubilidad de la resina parcialmente reaccionada como la resistencia mecánica de la resina curada resultan perjudicadas.

El compuesto alifático de cadena larga debe contener

402445



- 5 -

- 5 A

por lo menos diez átomos de carbono por molécula y por lo me-
nos dos grupos funcionales hidroxilo por molécula. Este com-
puesto, cuando está presente en una proporción de un 10 a
un 40% en peso del peso total de la resina introduce cade-
5 nas alifáticas largas en la cadena principal del poliéster,
además, la presencia del compuesto alifático en una propor-
ción de un 10 a un 25% en peso sobre el peso total de la re-
sina es útil. La adición del compuesto alifático da por re-
sultado una "craterización" o "cratering" reducida en la re-
10 sina parcialmente curada y flexibilidad mecánica mejorada de
la resina curada por completo. La craterización es la forma-
ción de indentaciones o cráteres en la superficie de la resi-
na durante el curado ocasionada por la presencia de partícu-
las de polvo u otros contaminantes. Con las mencionados propó-
15 sitos es preferible añadir este compuesto en la proporción
de un 25 a u 35% en peso del peso total de la resina. Compues-
tos típicos que han resultado apropiados debido al coste re-
lativamente bajo de sus materiales son aceite de ricino y sus
derivados, tales como ésteres de ácido rocinoleico o ácido hi-
20 droxi esteárico o mezclas de ellos.

Los polioles de cadena corta comprenden dioles y trio-
les que tienen menos de diez átomos de carbono por molécula.
En general, los dioles tales como propilenglicol, etilengli-
col y pentanodiol serán los componentes esenciales de dichos
25 polioles, que proveen los grupos hidroxilo para reaccionar
con los grupos ácido de los ácidos aromáticos para formar las
cadenas de poliéster. Los trioles son componentes secundarios
que se agregan hasta una proporción 20% en peso con el fin
de mejorar la dureza de la resina curada, en una proporción



mayor la resina curada es demasiado frágil para efectuar el revestimiento de alambre.

Es conveniente para conseguir el adecuado peso molecular de la resina curada que la relación de los grupos funcionales hidroxilo totales aportados por los polioles de cadena corta y los compuestos alifáticos de cadena larga a los grupos ácidos totales se halle dentro de la gama de 1,05 a 1,3 o al menos 1,1 a 1,3. Por debajo de estas cifras el peso molecular sería demasiado elevada para permitir la descomposición térmica controlada de la resina, como se describe, por encima de dichas cifras, el peso molecular sería demasiado bajo, dando por resultado una resistencia y una dureza insuficientes de la resina.

En algunos casos puede ser conveniente introducir enlaces éter en las moléculas de resina con el fin de permitir la descomposición de la resina bajo la influencia de temperaturas mayores que las halladas ordinariamente en el empleo; es decir, el calor de soldadura de artículos metálicos revestidos con la resina. En general, se ha hallado que el empleo de dioles tales como dipropilenglicol y dietilenglicol dan por resultado una distribución insatisfactoria de enlaces éter a lo largo de todas las moléculas de la resina curada y que las características de descomposición térmica convenientes son logradas manteniendo para ello una relación de enlaces éter totales y grupos hidroxilo del poliol de cadena corta totales dentro de las gamas de 0,1 a 0,5 ó 0,2 a 0,5 por debajo de las cuales la temperatura de descomposición es demasiado elevada y por encima de las cuales la resina tiende a ser viscosa a temperatura ambiente y sería excesivamente sus-

402445

- 7 -

- 5



ceptible a la degradación térmica.

En esta descripción se emplean los términos "resina parcialmente reaccionada" y "resina curada". El término "resina parcialmente reaccionada" se refiere a que la resina está a un estado próximo a su punto de gelificación. El punto de gelificación es un término bien conocido en la técnica y puede hallarse fácilmente mediante experimentación corriente. En el caso en que la resina se ha de emplear como un revestimiento de alambre conductor, es preferible efectuar la reacción parcial tan próxima al punto de gelificación como sea posible con el fin de reducir al mínimo el tiempo necesario para el curado. En el caso de las resinas de la invención, la valoración hasta un índice de ácido de aproximadamente 80 a 100 indicaría una progresión óptima de la reacción parcial correspondiente a un peso molecular de aproximadamente 1000.

El término "resina curada" significa una resina en la que el índice de ácido ha sido obtenido tan próximo a cero como es posible prácticamente. Las resinas descritas tendrán pesos moleculares entre 2000 y 5000 en el estado curado. Típicamente, el curado se puede efectuar calentando la resina hasta una temperatura entre 150 y 500°C.

La solubilidad de la resina parcialmente reaccionada en medio acuoso alcalino, determinada por la viscosidad de la solución, se incrementa con el incremento de pH y es óptima cuando ha sido añadido suficiente álcali para producir un pH de 9. Por debajo de un pH de 4 la solubilidad es insuficiente, dando por resultado una solución demasiado viscosa.

El álcali empleado debe tener suficiente volatilidad



- 5 AÑO 1972

para ser retirado durante el curado. Alcalis apropiados son amoníaco y aminas de bajo peso molecular, pero el amoníaco es preferible por su economía y volatilidad. Cuando se utiliza el amoníaco, es generalmente preferible ajustar el pH de la solución de resina parcialmente reaccionada a aproximadamente 6,8 o menos con el fin de impedir la descarga de un exceso de gas amoníaco antes y durante la operación de revestimiento.

EJEMPLO 1

10 Se elaboraron resinas con las composiciones que se indican en la Tabla 1, cuyas resinas se llevarón al estado parcialmente reaccionado, calentándolas para ello hasta aproximadamente 200°C durante 90 minutos. Después de 30 minutos de calentamiento, los índices de ácido de las resinas fueron
15 determinados cada 20 minutos mediante el procedimiento ASTM (Sociedad Americana para la prueba de materiales) D1639. Después de 90 minutos fueron obtenidos índices de ácido de 80 a 100 y se dejaron enfriar las resinas. Cuando las resinas llegaron a una temperatura de unos 140°C aproximadamente, se
20 terminaron nuevamente los índices de ácido. Cuando la temperatura de la resina alcanzó los 100°C, se calcularon las cantidades de amoníaco necesarias para neutralizar las resinas y se agregaron como soluciones al 5%. Luego, las soluciones neutralizadas fueron diluidas con agua para lograr contenidos
25 sólidos de resina entre un 30 y un 50% y se ajustó el pH de las soluciones a 6,8. Después cada composición de resina fué aplicada como revestimiento sobre un alambre de bobinado de calibre 36, disponiendo y curando cinco capas de resina sobre el alambre. Esto se llevó a cabo haciendo pasar alternativa-



mente el alambre sobre una serie de cinco rodillos de revestimiento parcialmente sumergidos en baños de la solución de resina y a través de cinco calentadores de una longitud de 243,84 cm. a aproximadamente 6.096 cm. por minuto a una temperatura de aproximadamente 500°C. Esto dió por resultado un revestimiento final de resina de un espesor de aproximadamente 0,005 mm. a 0,010 mm. La continuidad del revestimiento fué medida empleando el procedimiento ASTM D1670-76. Los errores de discontinuidad fueron menores de uno, por 3.048 cm de alambre que están sustancialmente por debajo del nivel máximo aceptable de aproximadamente 10 por 3.048 cm.

Tabla 1

	<u>TMA</u>	<u>DPG</u>	<u>PG</u>	<u>GO</u>	<u>G</u>	<u>PD</u>	<u>PA</u>	<u>IPA</u>
1	40,80	34,21	---	19,12	5,87	---	---	---
15	2	42,43	25,97	12,27	19,33	---	---	---
	3	43,49	26,61	12,91	16,99	---	---	---
	4	42,60	34,74	---	11,10	---	11,54	---
	5	33,82	26,55	13,39	13,21		13,03	
	6	33,29	26,14	13,18	13,00			14,39
20	7	41,51	26,05	32,43	---	---	---	---
	8	45,84	---	30,28	23,88			

TMA - Acido trimelítico.

G - Glicerina.

DPG - Dipropilenglicol.

PD - Pentanodiol.

PG - Propilenglicol.

PA - Anhídrido Ftálico

25 GO - Aceite de ricino.

IPA - Acido isoftálico.

EJEMPLO 2

El alargamiento de las resinas completamente curadas fué medido de acuerdo con el procedimiento ASTM D 522 formando revestimientos de un espesor de 0,0127 a 0,0254 mm. de las

10-5-75

402445



5 ABR. 1972

soluciones de resina parcialmente curada sobre piezas en bru
 to, curando por completo los revestimientos a 200°C durante
 30 minutos y doblando la estructura resultante. Todos los re-
 vestimientos presentaban un alargamiento mayor de un 30% que
 5 es superior al adecuado para revestimientos de alambre conduc-
 tor.

EJEMPLO 3

Sobre el alambre conductor revestido citado fueron
 medidas la ruptura dieléctrica y la resistencia a la descom-
 10 posición térmica y se hallaron 7000 volt por 0,0254 mm. valor
 que es sustancialmente mayor que el requerido para los reves-
 timientos de alambre de bobinado previstos.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de
 15 invención:

- 1.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas
 sintéticas poliéster, especialmente destinadas a aislamiento
 de conductores, según los cuales la resina se elabora a base
 de al menos un ácido aromático polifuncional, que puede ser
 20 difuncional o trifuncional, que contenga grupos ácido; un
 compuesto alifático de cadena larga que contenga al menos dos
 grupos funcionales hidroxilo; y al menos un diol o triol de
 cadena corta; adoptando relaciones tales entre dichos compo-
 nentes que los grupos funcionales hidroxilo del compuesto ali-
 25 fatico y del poliol reaccionen con los grupos funcionales áci-
 do de los ácidos aromáticos para formar la cadena fundamental

MLG

402445



- 11 -

- 5 ABR - 1974

del poliéster que sea suficientemente larga para alcanzar un peso molecular de un valor comprendido entre 2.000 y 5.000 para el cual la resina es curable por calor y resulta soluble en medio acuoso alcalino en estado no curado; para lo
5 cual el compuesto alifático de cadena larga debe intervenir en la relación de 10 a 40 % en peso sobre el peso total de la resina, y el poliol debe hacerlo en un valor suficiente para que la relación total entre los grupos funcionales hidroxilo, tanto del compuesto alifático de cadena larga como del
10 poliol, y los grupos funcionales ácido de los ácidos aromáticos esté comprendida entre 1,05 y 1,3.

2.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según la reivindicación 1, en las que los dioles o trioles contienen enlaces éter en una cantidad
15 que corresponde a una relación de enlaces éter y grupos hidroxilo totales de los dioles o trioles de 0,1 a 0,5.

3.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que el compuesto alifático está presente en la proporción
20 de un 25 a un 35% en peso sobre el peso total de la resina.

4.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según la reivindicación 1, en los que el compuesto alifático está presente en una proporción de un
25 10 a un 25% en peso sobre el peso total de la resina y los dioles o trioles están presentes en una proporción suficiente para llevar la relación de grupos funcionales hidroxilo y grupos ácido de la resina de 1,1 a 1,3.

5.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según la reivindicación 4, en los que

ME



- 5 ABR. 1972

los dioles o trioles contienen enlaces éter en una proporción que corresponde a una relación de enlaces éter y grupos hidroxilo totales de los dioles o trioles de 0,2 a 0,5.

5 6.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según las reivindicaciones 4 ó 5, en los que el compuesto alifático está presente en la proporción de un 14 a un 20% en peso sobre el peso total de la resina.

10 7.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que el compuesto alifático contiene por lo menos 10 átomos de carbono por molécula.

15 8.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en los que los dioles o trioles contienen menos de 10 átomos de carbono por molécula.

20 9.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en los que los ácidos aromáticos difuncionales están presentes en una proporción de hasta 50% en peso de los ácidos aromáticos.

10.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las, precedentes reivindicaciones, en los que el ácido aromático es ácido trime-lítico.

25 11.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en los que el compuesto alifático es aceite de ricino, un éster de ácido ricinoleico, ácido hidroxí-esteárico o una mezcla de estos componentes.

mE

402445



- 13 -

- 5 ABR. 1972

12.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que el diol es propilenglicol, etilenglicol, pentanodiol o dipropilenglicol.

5 13.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que el triol está presente en una proporción de hasta 20% en peso de la resina.

10 14.- Perfeccionamientos en la preparación de resinas sintéticas poliéster, especialmente destinadas a aislamiento de conductores.

Esta memoria consta de trece páginas escritas por una sóla cara.

BARCELONA, 5 de abril de 1.972

P.A.



ME