

CONCEDIDA
18 JUN. 1976

Incl. Cl. *H01B*

34035

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por 20 AÑOS *34035*

en ESPAÑA

Solicitantes: Dr. Kurt Herberts & Co. G.m.b.H. vorm Otto Louis
Herberts.

Nacionalidad: Alemana.

Domicilio: D-56 Wuppertal 2 Christbusch 25 (República Federal
de Alemania).

Empleados: "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE RECUBRIMIENTOS AIS-
LANTES EN CONDUCTORES ELECTRICOS".

Prioridad: Solicitud correspondiente a la Patente depositada
en América bajo el Serial-No. 440,054, de fecha -
6 de Febrero de 1974.

-----00000-----

El invento se refiere a un proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos.

RESUMEN DE LA DESCRIPCIÓN.— La invención se refiere a un proceso para el recubrimiento aislante de conductores eléctricos con resinas termoendurecibles. Según la invención, las resinas utilizadas son resinas de ésteres termoendurecibles producidas partiendo de alcoholes polihídricos, ácidos carboxílicos con dos o más grupos de carboxilo junto a un anillo aromático y compuestos que contienen grupos amínicos. Se utilizan resinas de bajo peso molecular — con un peso molecular promedio de 250 a 900, conteniendo de 0,85 a 1 mol. de alcoholes polihídricos por el equivalente de ácido carboxílico co-condensado. Las resinas utilizadas tienen una viscosidad de fusión como máximo de 40.000 (a Pa s) a 120° C. El recubrimiento se realiza con preferencia — utilizando un compuesto libre de disolventes con una temperatura de hasta 120° C. El conductor recubierto se seca en un horno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION.— Esta invención se refiere a un proceso para la producción de recubrimientos — aislantes sobre conductores eléctricos, recubriendo los conductores con resinas de ésteres termoendurecibles de alcoholes polivalentes, ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes y compuestos que contienen grupos amínicos, y calentando los conductores recubiertos a temperaturas elevadas por encima de los 200° C. Las resinas pueden contener también — agentes catalizadores y niveladores.

Se sabe que las resinas de poliéster pueden convertirse a una forma en la que son adecuadas para el lacado de conductores eléctricos por disolución de las resinas en

- disolventes orgánicos del tipo de fenol, cresol y/o xilenol. Los conductores eléctricos se aíslan recubriéndolos con una solución de las resinas de poliéster anteriormente mencionadas, operación seguida por el calentamiento con temperaturas de horno de alrededor de 350° C o superiores para curar las resinas de poliéster. Las soluciones de laca convencionales generalmente contienen aditivos y/o endurecedores del tipo normalmente utilizado para lacados. Las soluciones de laca particularmente preferidas se basan en resinas de poliéster que contienen anillos imídicos de cinco miembros en forma co-condensada, por ejemplo, las resinas descritas en las siguientes publicaciones y patentes:
- Patentes Británicas No. 939.377; No. 1.082.181; No. 1.067.541; No. 1.067.542 y No. 1.127.214; Patente Belga No. 653.429; Patente Francesa No. 1.391.834; Patente de Alemania Oriental — No. 30.838; DOS No. 1.494.454; No. 1.494.413; No. 1.937.310; No. 1.937.311; No. 1.966.084; No. 2.101.990 y No. 2.137.884. Se incorporan a la presente como referencia los desgloses de cada citación.
- Las soluciones convencionales de esmalte de cables tienen un contenido de disolvente orgánico relativamente elevado. El residuo de calentamiento de las soluciones de laca generalmente asciende a menos del 50% en peso. La razón de esto es, inter alia, que las resinas de poliéster disueltas en los disolventes tienen pesos moleculares relativamente elevados y disposiciones estructurales en la molécula que producen puntos de fusión elevados y viscosidades en las soluciones. El elevado contenido de disolvente indicado anteriormente ha de utilizarse a fin de conseguir soluciones de viscosidad adecuada para el lacado. Estos disolventes se eva

poran cuando la delgada película de laca que rodea el cable se calienta posteriormente a temperaturas elevadas de alrededor de 220° C o más, y por tanto se pierden como forjadores de película.

5.-

Por tanto, existe una gran necesidad de un proceso para producir recubrimientos aislantes en conductores eléctricos en los que pueda evitarse el empleo de los disolventes mencionados, por lo menos en las grandes cantidades indicadas. Esto proporcionaría considerables ventajas al contribuir a la protección del ambiente, reducir la polución atmosférica y los peligros para la salud en las plantas de recubrimiento y fábricas de lacas, aumentando el esparcido o distribución de la laca, disminuyendo el volumen de almacenaje y transporte y reduciendo el peligro de inflamación.

10.-

15.-

Se ha intentado cubrir esta necesidad por medio de un proceso para aislar conductores eléctricos con resinas estables al calor curables por medio de grupos hidroxílicos libres, especialmente resinas de poliéster sin distorsión que pueden modificarse incluso por grupos amídicos e imídicos, utilizando en la fusión, a una temperatura de trabajo (temperatura de baño de laca) mínima de 100° C., resinas que se han condensado a esta temperatura hasta un punto tal que no experimentan ninguna condensación posterior apreciable en la fusión, y que poseen de degradación equivalentes desde 400 a 1600 (véase DOS No. 2.135.157). Sin embargo, en realidad no es posible en este proceso el utilizar resinas libres de disolventes a temperaturas de baño de laca practicables. Según los ejemplos del mencionado Offenlegungsschrift Aleada, es necesario utilizar del 10 al 15% de disolventes extraños, físicamente inaceptables, tales como xilenoles o cresoles.

20.-

25.-

30.-

A pesar de estos contenidos de disolvente, el proceso ha de llevarse a cabo a temperaturas de fusión de 170° o 160° C., como se muestra en los ejemplos. La razón es que en este proceso, es necesario utilizar fundiciones de productos con un peso molecular lo más elevado posible que, por tanto, fundan solamente a temperaturas elevadas. A este respecto, se señala concretamente en el DOS No. 2.135.157, página 6, párrafo 1, segunda frase, que el empleo de productos de bajo peso molecular tiene efectos perjudiciales.

5.-

10.-

RESUMEN DE LA INVENCIÓN. — Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos recubriendo los conductores con compuestos que contienen resinas de éster, que tengan el mayor residuo de calentamiento posible y, a pesar de ello, pueden aplicarse a los conductores a aislar a bajas temperaturas.

15.-

20.-

Otro propósito de la invención es proporcionar un proceso en el que no haya necesidad de utilizar disolventes extraños y que, a pesar de ello, pueda llevarse a cabo a temperaturas de fusión relativamente bajas, no superiores a los 120° C.

25.-

De forma sorprendente, se ha descubierto que este propósito puede conseguirse, sin perder ninguna de las demás propiedades favorables de los recubrimientos convencionales de conductores eléctricos, utilizando resinas de ésteres agudificadas por insidas y opcionalmente modificadas por amidas, con un grado extremadamente bajo de policondensación.

30.-

Por tanto, según la presente invención se proporciona un proceso para la producción de recubrimientos aislantes para conductores eléctricos que incluye el recubri-

5.- miento de los conductores con resinas de ésteres termoendu-
recibles modificadas con imidas, conteniendo típicamente -
catalizadores y agentes niveladores opcionales, basadas en
alcoholes polivalentes, ácidos carboxílicos polivalentes -
10.- con grupos carboxílicos unidos en un anillo aromático, y -
compuestos que contienen uno o más anillos imídicos de sin-
te miembros, y calentando los conductores recubiertos a al-
ta temperatura, que se distingue por el hecho de que los -
conductores se recubren a una temperatura entre la tempera-
tura ambiente y los 120° C. y preferiblemente entre la tem-
peratura ambiente y los 100° C. con resinas de éster de pe-
so molecular extremadamente bajo que tienen un peso molecu-
lar promedio de 250 a 900, que contienen de 0,85 a 1 mol.
15.- de alcoholes polivalentes en forma co-condensada por equi-
valente de ácido carboxílico, y que tienen una viscosidad
de fusión máxima de 40,000 (m Pa s) a temperaturas de has-
ta 120° C. Hasta el 25% de los grupos de ésteres puede sus-
tituirse por grupos amídicos ácidos. Las resinas de éste -
tipo en particular se obtienen sustituyendo algunos de los
20.- alcoholes por alcoholes amínicos o aminas polivalentes.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCIÓN. - El pro-
ceso según la invención, se lleva a cabo con particular -
ventaja recubriendo los conductores en ausencia de cuales-
quiera disolventes extraños. En el contexto de la invención,
25.- los disolventes extraños son disolventes del tipo que no -
participa en la reacción por la que se producen las resinas
de éster. Por consiguiente, si los productos básicos utili-
zados para ésta reacción, por ejemplo alcoholes tales como
el glicol, no se esterifican completamente durante la pro-
30.- ducción de las resinas de éster, y si estas fracciones no -

5.- totalmente esterificadas no se quitan de la resina, los disolventes que incluye no se consideran como disolventes extraños en el contexto de la invención. Los disolventes extraños son principalmente solventes del tipo cresol normalmente utilizados en el método previo (solventes del tipo del fenol, cresol y xilenol). Las ventajas anteriormente señaladas se obtienen en una medida particularmente destacada, si, de acuerdo con esta incorporación preferente, se lleva a cabo el recubrimiento en ausencia total de disolventes extraños. Sin embargo, desde luego es siempre posible añadir una pequeña cantidad de disolventes extraños. De ésta forma, es posible reducir considerablemente la viscosidad de la composición de recubrimiento. En otros aspectos, las desventajas mencionadas anteriormente han de aceptarse en los casos en que se utilizan disolventes extraños. Por tanto, la composición de recubrimiento contiene preferiblemente un residuo de calentamiento de por lo menos el 70% en peso. A continuación se explicará ésto con más detalle.

10.-

15.-

20.- Las resinas de ester con peso molecular extremadamente bajo, del tipo cuya viscosidad de fusión asociada como máximo a 40,000 (n Pa s) a temperaturas de hasta 120° C., es decir, entre la temperatura ambiente y 120° C, se utilizan de acuerdo con la invención. El límite inferior de viscosidad de fusión es de alrededor de 1.000 (n Pa s). En el contexto de la invención, la viscosidad de fusión de la resina es la viscosidad de las resinas de ester tal como se obtienen por policondensación de los materiales de partida sin ningún otro aditivo, es decir, la viscosidad de las resinas de ester puras. Es particularmente conveniente utilizar resinas de ester de peso molecular extremadamente bajo del tipo que tiene una

25.-

30.-

viscosidad de fusión máxima de 30,000 (a Pa s), preferiblemente de 1,000 a 30,000 (a Pa s), a temperaturas de hasta 120° C.

Una de las características importantes de la invención es que se utilizan para el recubrimiento resinas de ester de peso molecular extremadamente bajo. Preferiblemente, el peso molecular promedio es de 250 a 700, y mejor entre 300 y 500. Estas resinas de ester contienen de 0.85 a 1 mol. de alcoholes dihidráticos y/o polihidráticos en forma co-condensada por equivalente de ácido carboxílico. Los poliésteres contienen preferiblemente de 0.9 a 1 mol., y mejor de 0.95 a 1 mol. y todavía mejor de 0.98 a 1 mol. de alcoholes polihidráticos, incluyendo los alcoholes aamínicos o aminas polivalentes utilizadas, si las hubiera, en forma co-condensada por equivalente de ácido carboxílico. Por tanto, según la invención, es aconsejable que cada grupo carboxílico de que se disponga para la reacción de esterificación se esterifique con una molécula de alcohol en el poliéster. Hasta el 15% de los grupos de ésteres puede sustituirse por grupos carboxílicos de amidas ácidas.

Básicamente, las resinas de ester utilizadas de acuerdo con la invención pueden prepararse partiendo de cualquiera de esos compuestos, por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes y compuestos que contengan grupos aamínicos, que se utilizan en el método previo para la producción de resinas de poliéster modificadas con amidas-ámidas que posteriormente se utilizan en solución en los disolventes de laca para el aislamiento de conductores eléctricos. De la misma forma, ciertos ácidos carboxílicos, alcoholes y compuestos que contienen grupos aamínicos, conocidos en el método previo como productores de propiedades particularmente ventajosas en los recubrimientos aislantes, constituyen asimismo incorporaciones

5.-

preferidas en la presente invención. Como se sabe por el án-
todo pre-via, los ácidos carboxílicos utilizados según la in-
vención son también aquellos cuyos grupos carboxílicos es-
tán unidos a un anillo aromático. Las diferentes patentes y
publicaciones previas mencionadas anteriormente describen -
los reactivos convencionales con detalles, y por tanto no se
repite aquí ésta descripción.

10.-

En el contexto de la invención, los compuestos po-
livalentes adecuados para la formación de poliéster inclu-
yen también los ácidos carboxílicos polivalentes, alcoholes
o compuestos que contengan grupos amino que incluyen an-
illos lácticos de cinco miembros, por ejemplo, ácidos carbo-
xílicos polivalentes obtenidos por reacción de anhídrido --
ácido triacético con diaminas para formar los denominados
ácidos dicarboxílicos diamídicos. De acuerdo con ello, los
ácidos carboxílicos polivalentes que se esterifican con los
alcoholes pueden representar moléculas bastante complicadas.
En el contexto de la invención, se entiende que un equiva-
lente del ácido carboxílico se basa solamente en aquellos --
grupos carboxílicos de los ácidos carboxílicos de que se dis-
pone todavía para una reacción de esterificación con los al-
coholes o para la formación de amidas con aminas utilizadas
para éste fin.

15.-

20.-

25.-

30.-

De acuerdo con lo anterior, las resinas de ester --
se producen esterificando los ácidos carboxílicos polivalen-
tes anteriormente mencionados con alcoholes polihídricos. A
este respecto, también es posible preparar ácidos carboxíli-
cos heterocíclicos, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos di-
amídicos, y esterificar estos ácidos dicarboxílicos diami-
dicos con los alcoholes en una sola etapa y en un solo recipien

te. Esto se produce debido a que los grupos amino reaccionan preferentemente con los grupos de carboxilo en ortorelación, o con los grupos anhídridos, por ejemplo, ácido trimelítico o su anhídrido, para formar anillos imídicos de cinco miembros. Así, solamente aquellos grupos carboxílicos del ácido carboxílico, o su anhídrido, que no reaccionan con los grupos amino para formar anillos imídicos de cinco miembros, se dejan para esterificación con los alcoholes. Las resinas de ester imida pueden contener preferiblemente hasta el 5% en peso de nitrógeno ligado en anillos imídicos de cinco miembros.

Para esterificar los grupos de carboxilo disponibles para la reacción de esterificación lo más completamente posible, puede ser conveniente utilizar un exceso de alcoholes en la producción de las resinas de ester. Esto proporciona una esterificación rápida y completa. Sin embargo, no puede existir más de 1 mol. de alcohol en forma condensada en las resinas de ester por equivalente de ácido carboxílico, ya que cada grupo de carboxilo puede reaccionar con un máximo con 1 mol. de alcohol. El exceso molar de alcoholes utilizado en la producción de las resinas de ester, que puede ascender a 0.5 mol. y preferiblemente a 0.25 mol. de alcohol (incluyendo los amino-alcoholes o aminas polivalentes utilizadas, si las hubiera), por equivalente de ácido carboxílico, se elimina lo más posible por los métodos convencionales al término de la reacción de esterificación. También es posible para una proporción pequeña de alcohol sin reaccionar a dejar atrás en la mezcla de reacción, su evaporación posterior durante la producción de los recubrimientos aislantes en el conductor eléctrico.

Según la invención, para la producción de las resinas de poliéster utilizadas en la fusión, es preferible utilizar ácidos carboxílicos, alcoholes y/o compuestos que contengan grupos amino del tipo que sean por lo menos parcialmente trifuncionales o más, es decir, más de bifuncionales, a fin de obtener productos degradados durante el calentamiento del cable. Debe haber por lo menos alrededor de 5 y preferiblemente un mínimo de alrededor de 50 equivalentes de compuestos que tengan una funcionalidad de 3 o más, es decir, ácidos carboxílicos, alcoholes y/o compuestos que contengan grupos amino, por 100 equivalentes de ácidos dicarboxílicos en los poliésteres. Con respecto al límite máximo, los poliésteres deben contener como máximo alrededor de 300, mejor un máximo de alrededor de 200 y, mucho mejor todavía, como máximo alrededor de 100 equivalentes de estos compuestos funcionales superiores por 100 equivalentes de ácidos dicarboxílicos. En este contexto, los compuestos más funcionales son compuestos con más de dos grupos funcionales. En esta definición, los grupos de carboxilo se entiende que son solamente aquellos adecuados para la esterificación o formación de anidas. Además, los ácidos carboxílicos más funcionales mencionados, alcoholes y/o compuestos que contengan grupos amino, preferiblemente contienen 3 o 4, y mejor todavía, 3 grupos de carboxilo, hidroxilo y/o amino en la molécula.

Las resinas de éster utilizadas de acuerdo con la invención, pueden prepararse también partiendo de derivados reactivos de los compuestos anteriormente indicados que sean capaces de formar enlaces de ésteres o enlaces de anidas con los componentes de la reacción. Los derivados reactivos de esta clase son particularmente, los ésteres de los ácidos

carboxílicas con monoalcoholes alifáticos fácilmente volátiles, especialmente los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Son productos comerciales standard de este tipo los ésteres de metilo, que por tanto se utilizan con preferencia.

5.-

La reacción entre el ácido carboxílico, alcohol y compuestos que contienen grupos amino, por la que se forman los poliésteres utilizados en la fusión según la invención, termina cuando el número ácido de la mezcla de reacción es muy bajo. Dado que, de acuerdo con lo mencionado anteriormente, es posible producir compuestos con un grado extremadamente bajo de policondensación, todos los grupos de carboxilo pueden esterificarse con relativa facilidad, terminando la reacción de esterificación cuando el número ácido es extremadamente bajo, preferiblemente inferior a 20, y mejor todavía, inferior a 10.

10.-

15.-

Pueden utilizarse catalizadores de esterificación standard para la producción de resinas de éster de ácidos carboxílicos y alcoholes y opcionalmente compuestos que contengan grupos amino. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen el acetato de zinc, trióxido de antimonio, catalizadores complejos de aminas de metal, tales como los complejos compuestos descritos en el DAS No. 1.519.372, litargirio, oxalato de estaño (II), titanatos, acetato de manganeso (II), acetato de cerio (III) y otros.

20.-

25.-

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos que pueden utilizarse para la esterificación incluyen el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, sus ésteres o anhídridos, así como productos del tipo que puede obtenerse por reacción del ácido trimelítico con compuestos que contengan por lo menos dos grupos -

30.-

amínicos (véase DOS No. 1.937.310; No. 1937.311; No. --
1.966.084; No. 2.101.990 y No. 2.137.884), así como tria-
(2-carboxetilo)-isocianurato (TOEIC).

5.- Como ya se conoce por el método previo, el empleo
de estos ácidos carboxílicos particulares o de aquellos con
anillos imídicos de cinco miembros conduce a recubrimientos
aislantes con una particular resistencia a la elevada temp-
ratura y otras propiedades favorables.

10.- Se utilizan preferentemente como alcoholes, como
en el método previo, el glicol, glicoles de butileno, glic-
les de propileno, glicerina y tris-hidroretilo isocianurato
(THEIC), trimetilolpropano, trietiloletano.

15.- Las aminas que puedan hacerse reaccionar con los -
grupos de carboxilo adecuados para la reacción de esterifica-
ción para formar compuestos imídicos ácidos, son compuestos
alifáticos o aromáticos, como en el método previo. Los ejem-
plos incluyen la etanolamina, etilenediamina, amino-etilol-
propano, alcohol de p-aminobencilo y similares.

20.- Por tanto, la exigencia esencial de la invención,
es en principio formar moléculas muy pequeñas que no son --
realmente polímeros, pero que contienen en el centro un áci-
do carboxílico polivalente que está exento de grupos inter-
moleculares de ésteres y enlaces acídicos de ácidos. Por -
ejemplo, el éster puede contener ácido tereftálico o un áci-
do dicarboxílico diimídico con cada uno de sus grupos de --
25.- carboxilo esterificados por una molécula de alcohol de enla-
ce simple. Los otros grupos de hidroxilo de los alcoholes -
(dioles y alcoholes muy funcionales) preferiblemente no se
esterifican más. Esto corresponde por lo menos con respecto
30.- a la distribución estadística. Desde luego, en algunos casos

también pueden esterificarse de nuevo los grupos de hidroxilo libres con el ácido dicarboxílico, especialmente en los casos en los que se utiliza menos de 1 mol. de alcohol por equivalente de ácido carboxílico.

5.-

A continuación se realiza la degradación sobre el cable por calentamiento a una temperatura entre 200° C aproximadamente y 500° C aproximadamente, lo que inicia otra -- policondensación, acompañada por la eliminación de los dióles y los alcoholes muy funcionales, si los hubiera. A este respecto, es verdaderamente sorprendente constatar que se --

10.-

eliminan una cantidad relativamente grande de alcoholes en el cable, a pesar de lo cual se obtiene un recubrimiento -- uniforme sin vejiga alguna. Esto contrasta con la opinión -- de expertos en este campo técnico, que anteriormente inten-

15.-

taron utilizar, para el aislamiento de conductores eléctricos, productos del mayor peso molecular posible de los que solamente pequeñas cantidades de productos volátiles se eliminan posteriormente durante el calentamiento del cable -- (véase en particular DOS No. 2.135.157, página 4, párrafo 2, última frase).

20.-

Dado que los poliésteres utilizados según la invención tienen un peso molecular extremadamente bajo y contienen estructuras adecuadas para obtener bajas viscosidades de fusión, tienen un ámbito de fusión extremadamente bajo, y es posible realizar el recubrimiento con fusiones de temperatura -- muy baja. Estas temperaturas van desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta alrededor de 120° C, frecuentemente --

25.-

hasta 100° C, o incluso solamente a alrededor de 60° C. Es posible reducir la necesaria temperatura de fusión de la fusión según la invención, añadiendo pequeñas cantidades de disolven-

30.-

tos.

tes a la mezcla. La adición de solamente un pequeño porcen-
taje de disolventes, por ejemplo, hasta el 5% en peso o —
hasta el 10% en peso, produce reducciones tan drásticas en
la viscosidad y el ámbito de fusión que, en algunos casos,
5.- las fusiones realmente existen como tales a la temperatura
ambiente de forma que no hay necesidad de calentar los ba-
ños de lacado que contienen las resinas de ésteres. Incluso
cuando las temperaturas de lacado necesarias de la masa fun-
dida ascienden a 60° C aproximadamente, no hay necesidad de
10.- calentar la masa, siempre que, como es práctica normal en —
ciertos tipos de horno de lacado, los hilos de cobre que pa-
san repetidamente por el horno, al salir del horno, se in-
troduzcan en la masa fundida de nuevo sin enfriar, es decir,
mientras están todavía calientes. Sin embargo, el efecto —
15.- esencial de la invención a este respecto, es que las resinas
de éster utilizadas tienen temperaturas y viscosidades de fu-
sión tan bajas, que básicamente, no hay necesidad de añadir
disolventes o diluyentes.

Se obtienen masas de fusión con un ámbito de fusión
20.- particularmente bajo utilizando mezclas de diferentes resinas
de éster. Estas mezclas de diferentes resinas de éster pueden
obtenerse en un vaso de reacción sometiendo los compuestos —
asimétricos básicos o mezclas de productos de partida estéri-
camente diferentes a la reacción de esterificación. Esto es —
25.- particularmente conveniente en los casos en que se utilizan —
productos de partida con estructura molecular estéricamente —
simple, ya que de esta forma es posible obtener estructuras —
de poliéster asimétricas que producen una marcada tendencia a
la cristalización. De esta forma es posible obtener masas de
30.- fusión exentas de disolventes de los poliésteres que permea—

necesan líquidas a bajas temperaturas. Normalmente, no se añaden más del 10% de un disolvente extraño, y con preferencia no más del 5%.

5.- Una ventaja del proceso según la invención sobre el método previo, es que pueden utilizarse masas de fusión sustancialmente exentas de disolvente a temperaturas de aplicación bajas. El proceso según la invención se lleva a cabo preferiblemente con masas de fusión que tienen un residuo de calentamiento por lo menos del 70% en peso, y particularmente, con un mínimo del 80% en peso. Según la invención, se prefiere en particular utilizar masas de fusión sustancialmente exentas de disolventes, especialmente disolventes extraños, es decir, mezclas de laca con un residuo de calentamiento mínimo del 85% en peso.

10.- En el contexto de la invención, el residuo de calentamiento es el porcentaje del contenido en la masa de fusión de laca, de sustancias que, en una porción de prueba de 1.5 g., quedan en una bandeja de pesaje metálica abierta con base plana y un diámetro de 5 cm. después del calentamiento durante 1 hora en un horno calentado a 180° C. Se obtiene una distribución satisfactoria añadiendo 2 ml. de una mezcla de disolvente de cresol-xileno (1 : 1) a la porción de prueba de laca fundida.

15.- Como ya se ha indicado anteriormente, no es aconsejable y puede incluso ser difícil en algunos casos, el eliminar los rastros finales de productos básicos sin reaccionar, por ejemplo, glicoles y similares, de forma total de la resina. Ello no es necesario ya que estos rastros finales se evaporan durante el calentamiento del cable.

20.- El proceso según la invención es particularmente

25.-

30.-

conveniente en los casos en que el contenido de disolventes es lo más pequeño posible y el residuo de calentamiento es lo más grande posible. Esto evita la evaporación de los disolventes sobre el hilo y la pérdida económica correspondiente, así como las demás desventajas en cuanto a polución ambiental, etc. Las lacas fundidas según la invención pueden ajustarse añadiendo cantidades muy pequeñas de disolventes extraños para producir viscosidades que permitan el proceso de la masa de fusión a temperaturas próximas a la temperatura ambiente.

Como en los casos en los que se utilizan lacas que contienen solventes de acuerdo con el método previo, la degradación en el cable se realiza a temperaturas de por lo menos 200° C, es decir, a temperaturas de horno superiores a los 300° C y generalmente por encima de los 400° C. El límite máximo de temperatura se determina esencialmente por el hecho de que debe evitarse la descomposición del recubrimiento uniforme del cable.

Los denominados catalizadores de calentamiento pueden añadirse a los poliésteres para el calentamiento, como es práctica normal en el método previo. Ejemplos de catalizadores de calentamiento incluyen titanatos monoalquílicos o polialquílicos de arilo o alquilo, compuestos de ésteres del ácido ortotitanílico que forman complejos de quelatos y otros catalizadores de trans-esterificación estándar. Estos catalizadores pueden utilizarse por el productor en cualquier selección y concentración adecuada. Normalmente, estos catalizadores se utilizan en una cantidad de 0,001 a 8,0% en peso de la laca calentada. Solamente es posible utilizar catalizadores de calentamiento del tipo que sea homogéneamente mezclable con la composición

del recubrimiento utilizada.

5.-

A menudo son útiles aditivos tales como agentes niveladores que contengan silicona, y entra en el ámbito del método previo al añadirlos para mejorar el comportamiento de lacado de la composición de recubrimiento. Los agentes niveladores se utilizan típicamente en una cantidad que oscila de 0.00% al 5.0% en peso.

10.-

En los casos en que se utilizan soluciones de lacas que contienen disolventes, como en el método previo, se aplican varias capas finas al hilo y se calientan individualmente a fin de obtener finalmente un recubrimiento de capas múltiples con las propiedades de aislamiento y mecánicas más favorables. El grosor de la capa obtenida después de cada operación de calentamiento individual asciende a la cantidad de 5 a 15 μ y como máximo a alrededor de 20 μ para un diámetro de cable de 1 mm., según el diámetro de la boquilla.

15.-

Los productos utilizados en la masa fundida de lacas según la invención, tienen asimismo la ventaja de ser extremadamente estables a las temperaturas de lacado relativamente bajas necesarias.

20.-

Se presentan los siguientes ejemplos para facilitar la comprensión de la presente invención, entendiéndose que obviamente son ilustrativos y no limitativos.

EJEMPLO 1

25.-

1164 g. (6.0 mols) de dimetiltereftalato

285 g. (3.1 mols) de glicerina

829 g. (10.9 mols) de 1,2-propano diol

30.-

se hacen reaccionar junto con 2.5 g. de acetato de zinc a una temperatura de hasta 200° C en un matraz de tres bocas provisto de un agitador, termómetro y columna de rectificación. Se

destilan 380 g. de metanol.

5.- Despues de enfriar hasta alrededor de 150° C, se añaden 192 g. (1.0 mol.) de anhídrido de ácido trimalítico y 99 g. (0.5 mol) de 4,4' -diamino-difenilmetano. Se destilan 35 g. de agua por otro calentamiento a 210° C. Se añaden a la masa otros 192 g. (1.0 mol) de anhídrido de ácido trimalítico y 99 g. (0.5 mol) de 4,4' -diamino-difenilmetano, tras enfriarla a 150° C. Después de destilar alrededor de 35 g. de agua, la resina tiene un número ácido de alrededor de 2.5. Es líquida a 25° C con una viscosidad de 2,000 (m Pa s) a 120° C.

Formulación de la composición de recubrimiento. --

15.- El producto de condensación así obtenido se calienta hasta que constituya un líquido tan delgado que pueda mezclarse con el mismo el 2.5% de titanato de butilo monomérico (como endurecedor) y alrededor del 0.002% de aceite de silicona (Baylison 05 de Bayer) como nivelador. A este respecto, la temperatura del material no se aumenta a una temperatura mayor de lo absolutamente necesario y en ningún caso a una temperatura superior a los 120° C. La composición de recubrimiento se aplica al hilo de cobre y al hilo de aluminio a 65 -- 80° C. La masa fundida tiene un residuo de calentamiento del 87% en peso.

EJEMPLO 2

25.- 776 g. (4.0 mols) de dimetiltereftalato,
496 g. (1.9 mols) de tris-(β -hidroxietilo)-isocianurato (THBIC)
502 g. (8.1 mols) de glicol etilénico
30.- se hacen reaccionar de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se destilan alrededor de 250 g. de metanol. --

Tras enfriar a 150° C, se añaden 192 g. (1.0 mol) de anhídrido de ácido trimelítico y 99 g. (0.5 mol) de 4,4'-diaminodifenilmetano, y se continua calentando hasta que se destilen 35 g. de destilado.

- 5.- Tras enfriar a 150° C, se añaden otros 192 g. (1.0 mol) de anhídrido de ácido trimelítico y 99 g. (0.5 mol) de 4,4'-diaminodifenilmetano, y se continua calentando hasta que se destilan alrededor de 35 g. de agua. La resina tiene un número ácido final de 2.5 aproximadamente. —
- 10.- Se solidifica a 25° C y tiene una viscosidad de 3,800 (a Pa s) a 120° C.

Formulación de la composición de recubrimiento. —

- El producto de condensación así obtenido se lleva por calentamiento a una viscosidad adecuada, seguido por la adición de catalizadores de endurecimiento y agentes de nivelación, como se describe en el Ejemplo 1. La composición de recubrimiento se aplica al cable de cobre a 85 - 100° C. La laca fundida contiene un residuo de calentamiento de más del 90% en peso.

20.- EJEMPLO 3

- 582 g. (3.0 mols) de dimetiltereftalato
705 g. (2.7 mols) de tris-(β -hidroxistilo)-isocianurato (THEIC)
609 g. (9.8 mols) de glicol etilénico

- 25.- se hacen reaccionar en la misma forma descrita en el Ejemplo 1. Se destilan alrededor de 190 g. de metanol.

- Tras enfriar a 150° C, se añaden 384 g. (2.0 mols) de anhídrido de ácido trimelítico y 198 g. (1.0 mol) de 4,4'-diaminodifenilmetano, y se continua calentando hasta que se han obtenido 70 g. de destilado. Tras enfriar a 150° C, se —

30.-

añaden otros 384 g. (2.0 mols) de anhídrido de ácido trimet-
ílico y 198 g. (1.0 mol) de 4,4' -diaminodifenilmetano, y
se continúa calentando hasta que se ha destilado alrededor
de 70 g. de agua. La resina tiene un número ácido final de
3 aproximadamente. Se solidifica a 25° C y tiene una visco-
sidad de 6,000 (a Pa a) a 120° C.

Formulación de la composición de recubrimiento.-

El producto de condensación así obtenido se calienta suave-
mente, seguido por la adición de agente catalizador de en-
durecimiento y nivelador como se describe en el Ejemplo 1.
La composición de recubrimiento se aplica a hilo de cobre
a 85 - 105° C. La laca fundida tiene un residuo de calenta-
miento de más del 90% en peso. Para garantizar una tempera-
tura adecuada de la laca fundida en las boquillas y para -
compensar la pérdida de calor, se calientan las boquillas.
Las viscosidades de las resinas fundidas se miden con un -
Viscosímetro Directorio Banks (tipo RV 1) y el conjunto de
placa-y-cono de alta temperatura (tipo PK 401 W).

Las composiciones de recubrimiento se aplican en
cinco o seis capas a un hilo de cobre de 1.0 mm. por medio de
boquillas en un horno horizontal de lacado de cables de alre-
dedor de 3 m. de longitud, a una temperatura de 400 a 450° C,
y se endurecen. El régimen de lacado es de entre 6 y 10 me-
tros por minuto en los Ejemplos 1 y de 6 a 12 metros por mi-
nuto en los Ejemplos 2 y 3.

Los métodos de prueba citados en la Tabla siguien-
te se realizaron como sigue:

1. Potencia de devanado bajo pre-alargamiento: Se
pre-alarga una pieza de hilo hasta el porcentaje citado y -
se enrolla alrededor de un mandril cuyo diámetro es el mismo

que el diámetro del hilo probado. A continuación se examina el conductor aislado para observar roturas en el recubrimiento de lazo. Si no se encuentran roturas, el cable probado está en orden (1.0.). Se señala el grado de pre-alargamiento al que el hilo está todavía en orden. Las condiciones de la prueba se describen con detalle en la norma DIN 46453, Sección 5.1.2. - Hoja 1.

5.-

2. Prueba de resistencia al calor: 30 minutos a 150° C; El hilo se enrolla en una bobina sobre un mandril con el mismo diámetro que el hilo, se coloca en un horno durante 30 minutos a 150° C y a continuación se examina como en el punto 1 anterior. Las condiciones de la prueba se describen con detalle en la DIN 46453, Hoja 1, Sección 5.2.1.

10.-

La prueba se realiza de la misma forma a 180° C y 200° C, con la única diferencia de que el horno se mantiene a 180° y 200° C.

15.-

3. Punto de ablandamiento en °C según la DIN 46453, Hoja 1, Sección 5.22: El punto de ablandamiento es aquella temperatura a la cual dos hilos que se disponen de forma que se crucen entre sí en ángulo recto y cargados con pesos standard, se contactan tras la aplicación de corriente y una mayor temperatura.

20.-

Tabla 1

Las pruebas de los hilos aislados produjeron los resultados siguientes:

Resina según Ejemplo Número	1	2	3
Recubrimiento de laca en μm según DIN 46453	60	65	65
Resistencia al enrollado tras pre-alargamiento	20%	15-20%	20%
Prueba de resistencia al calor 30 minutos a 160°C	1.0.	1.0.	1.0.
30 minutos a 180°C	-	-	1.0.
30 minutos a 200°C	-	-	1.0.
Punto de ablandamiento según DIN 46453, Hoja 1, Sección 5.22	300°C	330°C	350°C

1.0. = en orden.

20.- La presente solicitud que corresponde a la Patente depositada en América bajo el Serial-No. 440,054, de fecha 6 de Febrero de 1974; se sujeta a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

25.- Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español el contenido de las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, comprendiendo el recubrimiento del conductor con una resina de calentamiento basada en poliéster termoendurecible, incluyendo anillos imídicos

30.-

- de cinco muestras que contengan producto de condensación de un ácido carboxílico aromático polivalente con un alcohol polihídrico y un catalizador de calentamiento y a continuación calentando al conductor recubierto a una temperatura elevada, el perfeccionamiento que comprende el que dicha resina basada en ester que es una resina con peso molecular bajo, con un peso molecular promedio de 250 a 900 y con alrededor de 0.85 a 1 mol de alcohol polihídrico en forma condensada por equivalente de ácido policarboxílico y con una viscosidad de fusión de 1.000 a 40.000 (m Pa s) a una temperatura de hasta 120° C, llevándose dicho recubrimiento a una temperatura entre la temperatura ambiente y 120° C.
- 5.-
- 10.-
- 2.-
- 15.-
- 3.-
- 20.-
- 4.-
- 25.-
- 5.-
- 30.-

de 250 a 700.

5.- 6^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, como se define en la reivindicación 5^a, en el que los poliésteres contienen de 0.9% a 1 mil. de alcoholes polihídricos en forma co-condensada por equivalente de ácido carboxílico.

10.- 7^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, como se define en la reivindicación 1^a, en el que el poliéster incluye además ácidos carboxílicos co-condensados o alcoholes con funcionalidad superior a 2.

15.- 8^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, como se define en la reivindicación 7^a, en el que hay desde 5 hasta aproximadamente 300 equivalentes de dichos compuestos con funcionalidad superior a 2 por 100 equivalentes del ácido dicarboxílico en los poliésteres.

20.- 9^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, como se define en la reivindicación 8^a, en el que hay de aproximadamente 50 a 100 equivalentes de dichos compuestos con funcionalidad mayor de 2 por 100 equivalentes del ácido dicarboxílico en los poliésteres.

25.- 10^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, según se define en la reivindicación 7^a, en el que los compuestos de mayor funcionalidad contienen 3 o 4 grupos funcionales.

30.- 11^a.- Proceso para la producción de recubrimientos aislantes en conductores eléctricos, definido en la reivindicación 1^a, en el que dicha resina de calentamiento con base

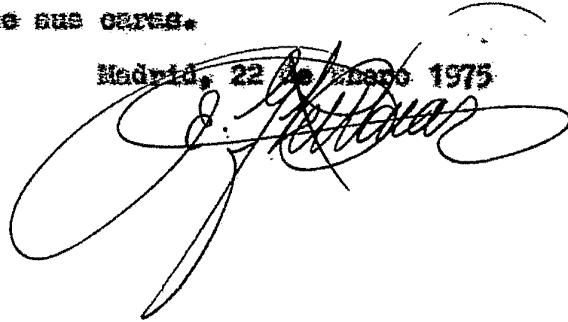
de poliéster comprende hasta el 25% de un compuesto que contiene grupos amínicos co-condensados.

12.- "PROCESO PARA LA PRODUCCION DE RECUBRIMIENTOS AISLANTES EN CONDUCTORES ELECTRICOS".

5.-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de VEINTISIS hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 22 de Mayo 1975

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the date. The signature is cursive and appears to be the name of the inventor or representative.