

P.- 59.616

Docket

435176
59-GM-247

Weddleton

Div.

Int. Cl. C08G // HD 1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de GENERAL ELECTRIC COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1 River Road, Schenectady, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE FORMACION DE UNA RESINA DE UN POLIMERO ESTERIMIDICO"

(Clase Internacional C08G)

27.2.75

-1-

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a resinas esterimídicas que contienen estaño adecuadas para aislar hilos me
tálicos mediante técnicas de deposición en polvo y a un
método de formación de tales resinas. En particular, la
5 invención se refiere a resinas esterimídicas formadas ha
ciendo reaccionar un intermedio que contiene una polimi
da funcional carboxílica con un intermedio de un poliés
ter que contiene átomos de estaño en su estructura funda
mental, para obtener una resina esterimídica que posee ca
10 racterísticas de flujo y de adherencia adecuadas para la
aplicación en polvo a hilos metálicos, proporcionando re
cubrimientos con uniformidad en espesor del recubrimien
to. Flexibilidad, estabilidad térmica y compatibilidad
con barnices excelentes.

15 Durante muchos años han sido utilizados esmal
tes para hilos metálicos a base de resinas esterimídicas,
en forma líquida, para recubrir por inmersión conducto
res de hilos metálicos utilizando procedimientos de apli
cación con matriz convencionales. No obstante, cuando se
20 recubre por inmersión un hilo metálico rectangular, la al
ta movilidad de la resina líquida permite que la resina
se separe de las esquinas del hilo metálico durante el cu
rado. Por tanto, para obtener un espesor significativo
de aislamiento en las esquinas, ha sido necesario, en ge
25 neral, sumergir y curar varias veces el hilo metálico.

Sin embargo, el hilo metálico rectangular sumergido varias veces tiene característicamente un recubrimiento mucho más grueso sobre las superficies planas del hilo metálico de lo que se necesita para aislar eléctricamente estas superficies, con objeto de obtener un recubrimiento adecuado de las esquinas. Si bien la aplicación directa de la resina al hilo metálico mediante técnicas en polvo, tales como procedimientos de lecho fluido, rociado electrostático o recubrimiento en lecho fluido electrostático, mejorando el recubrimiento de las esquinas debido a que no se encuentra presente disolvente, las resinas esterimídicas aplicadas mediante técnicas en polvo hasta la fecha, no se han distinguido por características de flujo adecuadas durante el curado, ni por su suficiente adherencia, para aislar eficazmente el hilo metálico.

Las resinas esterimídicas usadas en estas formulaciones de esmaltes para hilos metálicos no curan térmicamente proporcionando recubrimientos flexibles, sino que requieren agentes de reticulación adicionales tales como un poliisocianato bloqueado, por ejemplo, Borden SH (que puede adquirirse de la firma Mobay Chemical Co. de Pittsburg, Pensilvania), y modificadores de resina tales como una resina de fenol-formaldehído. La presencia de un aditivo de isocianato bloqueado conduce a enlaces en

el recubrimiento curado, lo que limita su estabilidad térmica y la compatibilidad con barnices.

5 Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar una resina esterimídica termoestable que muestra características de flujo óptimas por deposición por rociado en polvo y curado térmico, produciendo recubrimientos uniformes sobre conductores redondos y rectangulares, con resistencia dieléctrica, flexibilidad, estabilidad térmica y resistencia química mejoradas, ne
10 cesarias para usar en bobinas de motores de Clase F (155°C).

Asimismo es un objeto de esta invención proporcionar una técnica nueva para formar resinas esterimídicas especialmente adecuadas para aplicar mediante técnicas de recubrimiento por rociado electrostático.
15

Estos y otros objetos de esta invención se consiguen, en general, mediante una resina esterimídica termoestable ramificada que contiene entre 0,4 y 2% en peso de átomos de estaño en la estructura fundamental del polímero. Tales estructuras polímeras se obtienen preparando por separado la porción de poliéster de la resina, en presencia del compuesto de organoestaño polifun
20 cional, para formar una resina poliéster funcional hidroxilada ramificada que contiene átomos de estaño en la estructura fundamental del poliéster, después de lo cual
25

se hace reaccionar el poliéster que contiene estaño con un intermedio poliidrónico de función carboxílica, convencional, (es decir, una poliamida formada como producto de reacción de un anhídrido carboxílico aromático que tiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico adicional en la molécula, y una poliamida) produciendo las resinas esterimídicas termoestables de la invención.

Debido a la presencia de una proporción relativamente elevada de átomos de estaño en la estructura fundamental de polímero, la resina puede curarse proporcionando recubrimientos flexibles sin añadir adicionalmente agentes de reticulación o catalizadores. De este modo, se obtienen resinas pulverizadas que tienen características excelentes de flujo en fusión durante el curado, produciendo recubrimientos uniformes, flexibles de espesor uniforme en la totalidad de la periferia de hilos metálicos para electroimanes, rectangulares o redondos.

Aún cuando la invención se describe con particularidad en las reivindicaciones que se acompañan, puede obtenerse un conocimiento más completo de la invención de la descripción que figura seguidamente de la preparación de diversos polímeros esterimídicos, conforme a esta invención.

Para formar la resina esterimídica ramificada de esta invención, el componente poliéster de la resina

esterimídica se forma por separado en presencia de un compuesto de organoestaño polifuncional, para colocar átomos de estaño dentro de la estructura fundamental del poliéster. Por otra parte, el poliéster se forma del modo convencional, es decir, como una mezcla de uno o más alcoholes polivalentes y uno o más ácidos policarboxílicos o sus derivados, siendo la proporción del número de equivalentes de alcohol con respecto al número de equivalentes de ácido tal que el número de grupos hidróxilo está comprendido preferiblemente entre 1,5 y 2,5 veces el número de grupos carboxílicos en los componentes ácidos. El componente de organoestaño se añade a la mezcla en cantidades suficientes para producir un contenido de metal entre 0,4 y 2% del peso del polímero esterimídico que resulta, y la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 175°C aproximadamente.

Entre los alcoholes adecuados para formar el polímero de tipo éster se incluyen el etilenglicol, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), la glicerina, propilenglicol y mezclas de los alcoholes anteriores. Algunos o todos los alcoholes anteriores pueden ser sustituidos, no obstante, por otros alcoholes polivalentes tales como 1,4-ciclohexanodimetanol; pentaeritrita; sorbita; dipentaeritrita; 1,1,1-trimetiloletano; manita; 1,1,1-trimetilolpropano; trimetilenglicol; propilengli-

col; hidroquinona; éter dibeta-hidroxietílico; 1,5-pentanodiol; y neopentilglicol. De preferencia, los alcoholes polivalentes empleados para formar el poliéster contienen una mezcla de los alcoholes anteriores, por ejemplo; al menos 50%-90% en peso de isocianurato de tris (2-hidroxietilo) y 50%-10% en peso por lo menos, de otro alcohol tal como etilenglicol.

Los ácidos policarboxílicos adecuados para formar el poliéster ramificado incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido benzofenona-dicarboxílico, y mezclas de los ácidos anteriores con hasta 50% en peso de un ácido seleccionado del grupo que consta de ácido succínico, ácido trimésico, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, anhídrido orto-ftálico, ácido tetraclo-roftálico, ácido senácico y ácido hexacloroendometileno-tetrahidroftálico. Aún cuando los ácidos libres pueden hacerse reaccionar para formar el poliéster, los ácidos se utilizan típicamente en forma de sus ésteres de dialcohol inferior, es decir, como ésteres dimetílicos, dietílicos o dibutílicos.

Los materiales adecuados para incorporar átomos de estaño en la estructura fundamental de poliéster son bien conocidos en la técnica y podrían incluir materiales tales como los óxidos de di-alcohilestaño (por ejemplo, óxido de di-n-butilestaño, óxido de distilesta-

ño, óxido de dimetilestano, óxido de difenilestano);
diésteres de dialcoholestano de ácidos carboxílicos des-
tilables de cadena corta, tales como el ácido acético o
el ácido propiónico (por ejemplo diacetato de di-n-bu-
5 tilestano); diacetato de di-n-butilestano; dialcohol-
óxidos de di-alcoholestano (por ejemplo, dibutóxido de
dibutilestano, dimetóxido de dibutilestano y dietóxido
de dibutilestano).

En general, el catalizador puede ser cualquier
10 compuesto de estano que sea capaz de disolverse parcial-
mente en los ingredientes de poliéster y reaccionar con
ellos formando un poliéster ramificado que posee átomos
de estano en la estructura fundamental de los grupos é-
ster recurrentes. Estos compuestos de estano deben ser
15 multifuncionales con objeto de entrar en la estructura fun-
damental de poliéster en vez de estar unidos al extremo
de la cadena de poliéster, como podría ocurrir si se uti-
lizaran compuestos de estano monofuncionales. Debido a
que los catalizadores de esterificación de estano multi-
20 funcionales superiores forman reticulaciones que reducen
la movilidad del lugar del catalizador de estano, se pre-
fieren compuestos divalentes para su utilización en esta
invención. Los compuestos de estano adecuados para for-
mar el poliéster ramificado incluyen ésteres y alcóxidos
25 de todos los ácidos y alcoholes destilables de cadena cor-

ta, en donde el ácido o el alcohol puedan ser destilados durante la reacción del estaño con los otros ingredientes del poliéster.

5 Para formar la porción de poliéster de la esterimida, los alcoholes, ácidos y el catalizador de esterificación escogidos, por ejemplo, 113 gramos de tereftalado de dimetilo, 60 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 40 gramos de etilenglicol, 0,008 gramos de litargirio y 5,8 gramos de óxido de di-n-butilestaño, se
10 calientan a una temperatura comprendida entre 160°C y 200°C aproximadamente, con una purga de nitrógeno que pasa a través de la cámara de reacción, cerrada por otra parte, para separar el agua y el metanol que se desprenden durante la formación del poliéster. La separación del etilenglicol de la cámara de reacción durante el calentamiento se evita mediante un condensador de vapor situado en el orificio de salida, por el que pasan el agua y el metanol procedentes de la cámara de reacción al estado de vapor, mientras que se condensa el etilenglicol, retornando por gravedad a la cámara de reacción. Con un catalizador, tal como el litargirio, presente en la mezcla en cantidades pequeñas, el poliéster ramificado se forma, habitualmente, en seis horas aproximadamente.

20 La porción de poliimida de la resina se prepara separadamente de la porción de poliéster y puede ser
25

obtenida mediante cualquier técnica adecuada para la formación de poliimidas, por ejemplo, haciendo reaccionar un anhídrido con una diamina en una proporción en peso de 2:1 aproximadamente. Entre los anhídridos que se sabe son adecuados para formar la poliimida están anhídrido trimelítico; dianhídrido benzofenona-2,2',3,3'-tetracarboxílico, dianhídrido piromelítico; dianhídrido 5,5', 4,4'-difeniltetracarboxílico y dianhídrido 2,3,6,7-naftaleno, mientras que las diaminas adecuadas para formar la poliimida incluyen metilendianilina; bencidina; 1,4-diaminonaftaleno; α,ω -nonametilendiamina; xilendiamina; etilendiamina; m-fenilendiamina; 3,3'-diaminodifenilo; p-fenilendiamina; éter 4,4'-diaminodifenílico; diaminodifenil-cetona; hexametilendiamina; 4,4'-d ciclohexilmetanodiamina; diaminodifenilsulfona y bis-(4-aminofenil)- α,α' -p-xileno.

En general se prefiere el anhídrido trimelítico en calidad de anhídrido, debido al costo reducido del compuesto, mientras que en calidad de diamina son preferidas la metilendianilina o la hexametilendiamina. Aproximadamente se emplean 2 moles del anhídrido escogido por cada mol de la diamina.

La reacción de la poliimida se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente conocido tal como dimetilacetamida, dietilsulfóxido, dimetilformamida,

N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama, xileno, p-cresol, ácido cresílico, mezcla de m y p-cresol, dimetilsulfona, etc. Si se desea pueden usarse mezclas de los disolventes anteriores, por ejemplo mezclas de N-metilpirrolidona y xileno en iguales proporciones en peso. No obstante, los disolventes que permanezcan después de la formación de la poliimida deben ser lavados de la poliimida (como será explicado con mayor amplitud más adelante) antes de que ésta reaccione con el poliéster con objeto de preparar una resina esterimídica con el 100% de sólidos verdaderamente.

Para formar la porción de poliimida de la resina, se añade una mezcla del anhídrido y del disolvente escogidos, por ejemplo, 1229 gramos de anhídrido trimelítico y 1280 gramos de N-metilpirrolidona, a un matraz de 5 litros sumergido en un baño de aceite, y se calienta a una temperatura del baño de aceite de 140°C aproximadamente. Después se añade lentamente, es decir, durante una hora, con agitación, bajo una corriente lenta de nitrógeno, una solución de diamina, por ejemplo 634 gramos de metilendianilina en 640 gramos de N-metilpirrolidona, y se continúa calentando hasta 165°C aproximadamente. Se continúa calentando hasta una temperatura del aceite de 190°C aproximadamente para eliminar el agua producida en la reacción y convertir los ingredientes

en una diimida de diácido. Típicamente, la reacción tarda de cinco a diez horas a las temperaturas anteriores. Como es habitual con la mayor parte de las reacciones químicas, el tiempo de reacción puede ser alterado variando las temperaturas utilizadas para formar la diimida de diácido. La solución de la diimida de diácido, mientras está caliente, se vierte lentamente después en un baño de agua destilada con agitación de alta cizalla (por ejemplo utilizando un Aparato de Disolución de Cowles, Modelo IVG) para separar disolvente de la diimida de diácido. Después de filtrar la diimida de diácido, la torta del filtro se lava con una solución ácida, por ejemplo una solución de ácido clorhídrico al 1%, para eliminar la diamina restante, se lava otra vez con agua destilada y se seca en vacío a una temperatura final de 180°C aproximadamente a una presión de 1 Torr.

El poliéster que contiene los átomos de metal en su estructura fundamental y la poliimida pueden hacerse reaccionar directamente para formar la resina de polímero esterimídico calentando el poliéster bajo nitrógeno a unos 190°C y añadiendo la poliimida en pequeñas porciones con agitación constante para asegurar la disolución y reacción de la poliimida con el poliéster. Típicamente, la poliimida constituye aproximadamente de 30 a 40% en

peso de la resina de polímero esterimídico resultante y la poliimida se añade en varias porciones iguales durante un período de cuatro horas aproximadamente para evitar la solidificación de la mezcla de reacción.

5 Aún cuando el poliéster ramificado y la poliimida pueden hacerse reaccionar directamente como se ha explicado hasta ahora, se obtiene una mezcla más homogénea conforme a esta invención cuando se forma un diéster de la poliimida antes de mezclar la poliimida con el
10 poliéster ramificado. Para formar el diéster de la poliimida, se mezcla la poliimida con un alcohol polivalente, por ejemplo etilenglicol, en una proporción en peso de 2/3 aproximadamente, en presencia de una pequeña cantidad de catalizador, por ejemplo, litargirio, y la mezcla
15 se calienta hasta una temperatura del recipiente máxima de 180°C-200°C bajo una purga de nitrógeno, hasta recoger la cantidad de agua esperada y obtener una solución clara. El producto de la reacción mientras todavía está caliente, se vierte en agua destilada, se filtra, se
20 lava otra vez con agua y se seca en vacío, obteniéndose el diéster de alcohol polivalente de la diimida de diácido. El diéster de alcohol polivalente de la poliimida se añade lentamente después al poliéster que contiene metal en la estructura fundamental del polímero, a temperatura elevada, por ejemplo comprendida entre 180°C y 220°C, para for
25

mar el polímero esterimídico ramificado que contiene átomos de estaño en la estructura fundamental del polímero. Descablemente, el poliéster constituye aproximadamente de 60% a 70% en peso del polímero esterimídico resultante.

5 Para obtener una resina esterimídica capaz de proporcionar un recubrimiento flexible utilizando técnicas de recubrimiento en polvo, la resina esterimídica (después de su formación mediante cualquiera de las dos técnicas anteriores) se hace reaccionar posteriormente
10 en una corriente de nitrógeno que circula con rapidez, aplicando vacío en la puerta de salida para eliminar las sustancias volátiles de la reacción, tal como etilenglicol, para aumentar el punto de reblandecimiento de la resina hasta un valor comprendido entre 80°C y 150°C. El calentamiento del polímero se termina cuando muestras del
15 polímero esterimídico retiradas periódicamente indican un punto de reblandecimiento del polímero dentro de la zona desecada.

20 El producto es un polímero esterimídico ramificado, es decir, no lineal pero no reticulado, que contiene de 0,4% a 2% en peso de átomos de estaño en la estructura fundamental del polímero. El polímero es termicamente estable cuando se calienta por encima de 250°C aproximadamente y se caracteriza por una viscosidad intrínseca
25 (al 0,5% en N-metilpirrolidona) superior a 0,05 y un punto

to de reblandecimiento por encima de 80°C.

Con objeto de aplicar el polímero esterimidico a un hilo metálico, se muele el polímero hasta obtener un polvo fino, es decir, típicamente más fino de 200 mallas (0,074 mm) y se emplean técnicas de rociado electrostático para depositar el polvo sobre el hilo metálico. En el modo convencional, el hilo metálico se encuentra a potencial de tierra durante el rociado y se coloca una carga electrostática en el polvo de polímero esterimidico utilizando una pistola rociadora manual electrostática convencional. El hilo metálico se hace pasar después a través del conjunto de polvo cargado a una velocidad de 3 metros/minuto aproximadamente, para depositar sobre él un recubrimiento de polímero de 0,012 a 0,075 mm de espesor, aproximadamente. Después de que el recubrimiento de polímero es curado, por ejemplo haciendo pasar el hilo metálico a 3 metros/minuto a través de un horno vertical de 5,5 metros de largo colocado a 220°C en el fondo y 440°C en la parte superior, el hilo metálico aislado es adecuado para devanar polos de campos inductores de motores. Para aplicaciones que requieren una resistencia dieléctrica mayor y más uniforme en el aislamiento, por ejemplo para devanar bobinas de campos inductores de motores, el hilo metálico recubierto por rociado se sobrecubre con una poliimida, tal como el

esmalte para hilos metálicos Pyre-IL, un esmalte para hilos metálicos de amida-imida o una esterimida, utilizando técnicas de recubrimiento por inmersión convencionales. Debido a los recubrimientos gruesos y el excelente recubrimiento de las esquinas obtenido en una capa por depósito mediante rociado electrostático de la resina de Polímero esterimidico en el hilo metálico, el número de inmersiones necesarias, aún cuando se requiera una sobrecapa, disminuye significativamente.

10 Los principios básicos de esta invención se ilustran mediante los ejemplos específicos siguientes:

EJEMPLO I

Se prepara un poliéster que contiene estaño mezclando 1350 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxi-
15 xietilo), 876 gramos de tereftalato de dimetilo, 420 gramos de etilenglicol, 1,2 gramos de litargirio y 81 gramos de óxido de di-n-butilestaño. La mezcla se ca-
lienta entonces bajo una corriente lenta de nitrógeno du-
rante 6 horas aproximadamente hasta una temperatura má-
20 xima del recipiente de 175°, usándose agitación mecáni-
ca tan pronto como la mezcla se hace suficientemente flui-
da. Un condensador de vapor situado en la puerta de sali-
da de la cámara de reacción actúa devolviendo el etilen-
glicol existente en la atmósfera que circula, a la cámara
25 de reacción, a la vez que hace pasar el agua y el metanol

a un colector de Dean y Stark rematado con un condensador enfriado con agua. Se recoge durante la reacción un total de 210 g de destilado, aproximadamente.

La porción de poliimida del polímero esterimídico se prepara después en una cámara de reacción separada disolviendo 1229 g de anhídrido trimelítico en 1280 g de N-metilpirrolidona a unos 140°C. A esta solución se añade una solución de 637 g de metilendianilina en 640 g de N-metilpirrolidona durante un periodo de una hora con calentamiento prolongado a unos 160°C. La solución transparente se calienta durante cinco horas más hasta una temperatura máxima del recipiente de 170°C aproximadamente, para separar por destilación el agua y convertir la mezcla de una diimida de diácido que tiene un punto de fusión de 350°C aproximadamente. La solución que resulta, mientras todavía está caliente, se vierte en 11,3 litros de agua destilada y se mezcla con un mezclador de alta velocidad para aislar la N-metilpirrolidona de la diimida de diácido. Seguidamente se filtra la diimida de diácido y se lava sucesivamente con una solución de ácido clorhídrico al 1% y agua destilada antes de desecar en vacío durante un período de 18 horas, a una temperatura final de 180°C, y a una presión de 1 Torr.

Después de secar la diimida de diácido, se prepara para un diéster de etilenglicol de la diimida de diácido,

mezclando 1000 gramos de la diamida de diácido con 1500
gramos de etilenglicol y 0,8 gramos de litargirio y ca
lentando la mezcla durante 22 horas a una temperatura
máxima del recipiente de 190°C. Se hace pasar a través
5 de la cámara de reacción una purga de nitrógeno que cir
cula lentamente, durante la conversión y el agua des-
prendida (54 g) se recoge en un colector de Dean y Stark.
El calentamiento se termina cuando se obtiene una solu-
ción transparente y no se recoge más agua durante un pe
10 riodo de 30 minutos, después de lo cual el producto de
reacción, mientras todavía está caliente, se vierte en
11,4 litros de agua destilada mezclando con alta ciza-
lla. El producto de reacción se filtra entonces, se la
va otra vez con agua, se filtra y se seca a una tempera
15 tura final de 72°C a una presión de 1 Torr durante un pe
riodo de 18 horas.

Se añaden luego trescientos gramos del diéster
de etilenglicol de la diamida de diácido, aproximadamen
te en 20 porciones iguales, a 600 gramos del poliéster
20 que contiene estaño para formar el polímero esterimídico
que contiene estaño. El poliéster se calienta en un ma
traz de resina de dos litros sumergido en un baño de -
aceite a unos 190°C durante el mezclado y el diéster se
añade al poliéster fundido durante un periodo de 3 ho-
25 ras aproximadamente en presencia de una purga de nitró-

geno. Una vez terminada la adición, la temperatura del baño de aceite se eleva a 240°C durante un periodo de 15 horas bajo una corriente rápida de nitrógeno, aplicándose vacío en la puerta de salida. Aún cuando sólo puede aplicarse al principio un ligero vacío debido a que la presión baja tiende a ocasionar el que se forme espuma en la mezcla de reacción, puede aplicarse más vacío a medida que la reacción tiene lugar hasta usar una presión de 3 Torr aproximadamente. Durante la reacción se desprende etilenglicol y el producto de reacción aumenta de viscosidad. Se sacan muestras continuamente durante la reacción y se termina el calentamiento cuando el punto de reblandecimiento de la mezcla alcanza aproximadamente 140°C. Una solución al 0,5% de sólidos, de esta resina en N-metilpirrolidona, tiene una viscosidad intrínseca de 0,17 aproximadamente.

Después de enfriar, el producto de reacción se muele hasta obtener un polvo fino usando un molino de Pallman, y se tamiza, recogiendo las partículas que pasan a través de un tamiz de abertura de malla de 0,074 mm y son retenidas por un tamiz de abertura de malla de 0,044 mm. Este polvo se usa después para recubrir continuamente un hilo metálico de cobre, rectangular, de 5 mm x 2,5 mm a 3 metros minuto, usando un equipo de rociado de polvo electrostático S.A.M.E.S. y el hilo metálico.

lico recubierto se cura en un horno vertical de 5,5 m con un perfil de temperatura de 220°C en el fondo y 440°C en la parte superior. Se deposita sobre el hilo metálico un grosor de recubrimiento de 0,038 mm aproximadamente, en una aplicación, y el hilo metálico aislado que resulta puede emplearse para devanar los polos de un campo inductor del motor de una máquina dinamoeléctrica,

EJEMPLO 2

10 Se prepara una esterimida que contiene estaño en la estructura fundamental del polímero, eliminado aproximadamente la mitad de productos volátiles de reacción de una formulación de un poliéster que contiene estaño y se añade después una diimida de diácido preparada por separado utilizando las técnicas descritas en el

15 Ejemplo 1. Más específicamente, se prepara un poliéster que contiene estaño, parcialmente reaccionado, mezclando 60 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo), 113 gramos de tereftalato de dimetilo, 40 gramos

20 de etilenglicol, 0,008 gramos de litargirio y 5,8 gramos de óxido de di-n-butilestaño. La mezcla se coloca después en un matraz de resina de un litro sumergido en un baño de aceite y se calienta bajo una lenta corriente de nitrógeno a una temperatura del aceite de 183°C durante

25 5 horas. Durante este tiempo, se recogen en un colector de Dean y Stark por lo general 19 g de compuestos vo

láteriles (agua y metanol) lo que representa aproximadamente la mitad de la cantidad teórica de productos volátiles de reacción, calculada a partir de la composición del material de alimentación. A esta mezcla de reacción
5 fundida se añaden 109 gramos de la diimida de diácido del EJEMPLO I en tres porciones iguales durante 4 horas, elevándose lentamente la temperatura del baño de aceite hasta 228°C. El líquido viscoso que resulta se agita bajo una corriente lenta de nitrógeno durante seis ho-
10 ras más a 210-227°C, después de lo cual el fundido oscuro homogéneo se enfría obteniéndose un sólido quebradizo con un punto de reblandecimiento de 152°C aproximadamente.

Después se disuelve una pequeña cantidad de
15 este sólido quebradizo en N-metilpirrolidona obteniéndose se una solución de 30% de sólidos, cuya solución se usa para recubrir una placa de cobre de 10 cm x 12,5 cm usando una cuchilla fija de 0,25 mm. El recubrimiento se cura durante media hora a 200°C y media hora a 250°C, después de lo cual la placa de cobre puede ser curvada en
20 torno a un mandril de 3,2 mm sin que se agriete el recubrimiento. Una solución de 0,5% de sólidos de esta resina en N-metilpirrolidona, tiene una viscosidad intrínseca de 0,14 aproximadamente.

EJEMPLO 3

Se prepara un poliéster que contiene estaño, añadiendo 90 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 58,4 gramos de tereftalato de dimetilo, 0,08 gramos de litargirio y 5,4 g de óxido de di-n-butilestaño a un matraz de 500 mililitros sumergido en un baño de aceite. La mezcla se funde y después se calienta con agitación bajo una corriente de nitrógeno durante 3 horas, a una temperatura del aceite de aproximadamente 180°C. Durante este tiempo, se recoge en un colector de Dean y Stark 12 gramos de metanol.

A continuación se prepara un diéster de la diimida de diácido del EJEMPLO I, añadiendo 109 gramos de la diimida de diácido del EJEMPLO I a 50 gramos de etilenglicol, 14 gramos de N-metilpirrolidona y 0,08 gramos de litargirio, en un matraz de 500 mililitros sumergido en un baño de aceite. La mezcla se calienta entonces bajo una corriente de nitrógeno a una temperatura del baño de aceite de 214°C durante un periodo de 6 horas. Durante este periodo se recoge generalmente en un colector de Dean y Stark la cantidad de agua de la reacción esperada, es decir, 7 mililitros de agua.

El diéster de la diimida se mezcla después con el poliéster que contiene estaño y se calienta bajo una corriente de nitrógeno a una temperatura máxima del baño

de aceite de 228°C durante 9 horas, durante cuyo tiempo se recogen, típicamente, 6 mililitros de destilado. Por enfriamiento se obtiene un sólido quebradizo con un punto de reblandecimiento de 142-144°C. Una solución al 30% del sólido en N-metilpirrolidona tiene una viscosidad de 5,7 poises mientras que una solución al 0,5% en N-metilpirrolidona tiene una viscosidad intrínseca de 0,105.

El sólido quebradizo se muele en un molino de guijarros y se tamiza recogiendo la porción que pasa a través de un tamiz de abertura de malla de 0,074 mm y es retenida por un tamiz de abertura de malla de 0,044 mm, para recubrir por rocío electrostático. Después se limpian trozos de 30 centímetros de longitud de hilo metálico de cobre, rectangular (4 mm x 2 mm) mediante lavado con acetona, inmersión en ácido clorhídrico al 10%, lavado con agua destilada, inmersión en bicarbonato sódico 1 molar a 70°C durante dos minutos, lavado con agua destilada y enjugado con acetona. Después de secar, el hilo metálico rectangular se une a tierra y se suspende en un recinto de Plexiglas, después de lo cual se rocía el polvo de 0,074-0,044 mm en el recinto durante 2 minutos aproximadamente usando un equipo de rociado de polvo electrostático de S.A.M.E.S. El alambre recubierto se retira del recinto y se coloca en un horno con circulación forzada de aire durante 5 minutos a 350°C. El re-

cubrimiento resultante tiene buena flexibilidad y adherencia, determinadas doblando el hilo metálico en torno a un mandril de 12,7 mm. Secciones transversales de este hilo metálico mostraron que el recubrimiento era muy uniforme en torno al alambre, siendo el grosor del recubrimiento en las esquinas sustancialmente igual al recubrimiento en las partes planas y bordes.

EJEMPLO 4

Se forma un poliéster que contiene estaño mezclando 18,5 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 50,8 gramos de tereftalato de dimetilo, 17,6 gramos de etilenglicol, 0,001 gramos de litargirio y 25 gramos de diacetato de di-n-butilestaño, y calentando la mezcla durante 6 horas aproximadamente a una temperatura máxima del recipiente de 175°C bajo una purga de nitrógeno. Durante este tiempo, se recoge, en general, la cantidad esperada de productos de reacción volátiles (es decir, un total de 23 gramos de metanol y ácido acético).

Después de preparar una diimida de diácido y de convertir la diimida de diácido en un diéster de etilenglicol de la diimida de diácido, (utilizando los procedimientos descritos en el EJEMPLO I, el diéster de etilenglicol de la diimida de diácido se mezcla con el poliéster que contiene estaño en la proporción en peso de 1:2, añadiendo el diéster de etilenglicol de la diimida

de diácido al poliéster que contiene estaño, a 190°C aproximadamente en 20 porciones iguales durante un intervalo de 4 horas. El polímero esterimídico que contiene estaño se calienta después a una temperatura de 225°C aproximadamente en una corriente rápida de nitrógeno hasta que el punto de reblandecimiento del polímero alcanza aproximadamente 120°C.

Después de que el polímero esterimídico que contiene estaño se ha enfriado hasta un sólido, el polímero se muele hasta obtener un tamaño de partícula de 0,074 mm aproximadamente, y el polvo se rocía sobre un conductor de cobre a potencial de tierra usando un equipo de rociado de polvo electrostático S.A.M.E.S., es decir un equipo que carga las partículas fluidizándolas en aire seco, haciéndolas pasar a través de un campo de -90KV y dirigiéndolas hacia el conductor conectado a tierra. Se hace pasar un conductor rectangular unido a tierra (5 mm x 2,5 mm) a través de un conjunto de partículas cargadas en un recinto de Plexiglas a una velocidad aproximada de 3,7 metros por minuto, adquiriendo un espesor de recubrimiento de 0,05 mm. Después de curar el polímero haciendo pasar el hilo metálico recubierto a través de un horno a 230-450°C a una velocidad de 3,7 metros por minuto, el hilo metálico aislado puede ser empleado para devanar los polos del campo inductor del motor de

una máquina dinamoeléctrica.

EJEMPLO 5

Se prepara una poliimida mezclando 192 gramos de anhídrido trimelítico, 58 gramos de hexametilendiamina y 250 gramos de N-metilpirrolidona y calentando la mezcla a una temperatura del recipiente máxima de 175°C durante 8 horas aproximadamente, durante cuyo tiempo se recogen 17 g de agua en un colector de Dean y Stark. Después de lavar la poliimida sucesivamente con agua, con una solución de ácido clorhídrico al 1% y con agua, la poliimida se seca a una temperatura máxima de 180°C y una presión de 1 Torr. durante 18 horas. La poliimida se convierte después en el diéster de la poliimida mezclando 100 gramos de la poliimida con 150 gramos de dietilenglicol y 0,8 gramos de litargirio en un matraz de 500 mililitros sumergido en un baño de aceite calentándose el baño de aceite a 237°C durante 10 horas con una purga lenta de nitrógeno. Durante este tiempo se recogen por lo general, en un colector de Dean y Stark, 6 gramos de agua. La solución transparente, mientras aún está caliente, se vierte en agua, se filtra, se lava de nuevo con agua, se filtra y se seca a 72°C a una presión de 1 Torr. durante 18 horas. Se añade después una parte en peso del diéster de la diimida de diácido a dos partes en peso de un poliéster que contiene estaño formado mediante el método descrito en el EJEMPLO I, durante un periodo de 4 horas

aproximadamente con agitación constante, para formar un polímero esterimídico ramificado que contiene estaño.

5 El polímero esterimídico se calienta a continuación a una temperatura de 220°C en una corriente de nitrógeno que circula rápidamente, para aumentar el punto de re-
blandecimiento del polímero a 125°C aproximadamente.

Después de moler la resina esterimídica has-
ta obtener un polvo, se emplean técnicas electrostáti-
cas convencionales para recubrir hilo metálico de cobre
10 rectangular (5 mm x 2,5 mm) con un recubrimiento de polí-
mero esterimídico de 0,025 mm que se cura haciendo pasar
el hilo metálico a una velocidad de 3 metros por minuto
a través de un horno de 5,5 metros de largo con un per-
fil de temperatura de 220°C a 440°C. El hilo metálico
15 recubierto se recubre entonces por inmersión, con dos ca-
pas de esmalte para hilos metálicos Pyre LL, para sobre-
poner un recubrimiento de 0,008 mm de grosor, aproxima-
mente, del Pyre LL al aislamiento de esterimida que con-
tiene estaño. El aislamiento compuesto que resulta ex-
20 hibe una resistencia dieléctrica de 1200 voltios aproxi-
madamente, cuando se mide usando un electrodo de hoja de
aluminio de 6,4 mm, enrollado firmemente en torno a la
circunferencia del hilo metálico.

EJEMPLO 6

25 Se prepara un éster que contiene estaño en la

estructura fundamental del polímero, mezclando 600 gramos de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 776 gramos de tereftalato de dimetilo, 125 gramos de etilenglicol, 0,8 gramos de litargirio y 52 gramos de óxido de di-n-
5 butilestaño, en un matraz de 5 litros sumergido en un baño de aceite y calentando la mezcla durante 7 horas aproximadamente a una temperatura del aceite de 190°C, bajo una purga de nitrógeno con agitación continua. Como se ha descrito en relación con el EJEMPLO I, se devuelve
10 etilenglicol a la cámara de reacción mediante una alimentación por gravedad utilizando un condensador de vapor en la puerta de salida de la cámara de reacción y se recogen 237 gramos de productos de reacción volátiles. El poliéster que contiene estaño formado de este modo, se
15 combina después con el diéster de etilenglicol de la diamida de diácido produciendo un polímero esterimídico que posee un punto de reblandecimiento comprendido entre 80°C y 150°C utilizando los procedimientos descritos en el
EJEMPLO I. El polímero esterimídico que resulta, que contiene
20 estaño, se muele a continuación hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0,074 y 0,037 mm y se rocía electrostáticamente sobre un conductor rectangular unido a tierra, después de lo cual el recubrimiento se cura en un horno de 5,5 metros de largo mantenido
25 a 220-440°C utilizando una velocidad de 3 metros por mi-

nuto para recubrir el hilo metálico con un aislamiento de 0,025 mm de espesor, aproximadamente. Después de curar el recubrimiento de esterimidida, el hilo metálico recubierto se hace pasar dos veces a través de una solución de esmalte esterimídico usando técnicas de recubrimiento por inmersión convencionales, para depositar sobre ello una capa de esterimidida de 0,015 mm. El aislamiento compuesto que resulta muestra una resistencia dieléctrica de 2000 voltios aproximadamente.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 8 de Junio de 1973, bajo el Nº 368.178, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1*.- Un método de formación de una resina de un polímero esterimídico adecuada para deposición en polvo sobre un conductor eléctrico, que comprende preparar un poliéster haciendo reaccionar por lo menos un alcohol polivalente y por lo menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consta de ácidos policarboxílicos y derivados de ácidos policarboxílicos en presencia de un compuesto de organoestaño difuncional para producir un poliéster terminado en hidroxí con átomos de estaño en la estructura fundamental del polímero, formar una poliimida haciendo reaccionar una diamina y un anhídrido carboxílico aromático que contiene por lo menos un grupo carboxílico adicional, convertir dicha poliimida en un diéster de alcohol polivalente y hacer reaccionar dicho diéster de alcohol polivalente con dicho poliéster terminado en hidroxí que contiene estaño, para obtener una resina esterimídica termoestable ramificada que contiene átomos de estaño en la estructura fundamental del polímero.

2*.- Un método, según la reivindicación 1*, en donde dicho compuesto orgánico de estaño difuncional se selecciona del grupo que consta de óxido de dialcoholestaño y diésteres de dialcoholestaño de un ácido de cadena corta.

3*.- Un método de formación de una resina

de un polímero esterimídico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

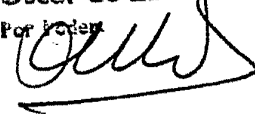
5 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Orden



27-2-75

-31-

LFG/.