



ESPAÑA

19	ES	11	NÚMERO	10	A3
		31	445887		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C08G; C09D

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
	"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE BARNICES AISLANTES ACUOSOS".

56	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
	Patente francesa nº 2 240 942 de fecha 19 de agosto de 1974

71	SOLICITANTE (S)
	Angel HERNÁNDEZ GÓPEZ

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Barcelona, calle Farigola, 20, 1º

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don Ignacio PONTI GRAU

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

Don Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE BARNICES AISLANTES ACUOSOS".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la obtención de barnices aislantes acuosos.

- Hasta el presente, prácticamente la totalidad de los barnices aislantes, y en particular los esmaltes para hilos, son barnices del tipo "disolvente", en los que se utiliza un disolvente orgánico tal como el cresol, xileno o nafta. Estos barnices presentan el inconveniente de que el disolvente y los gases de descomposición se dispersan en el aire en el momento de la preparación de los hilos aislados, y que el coste es elevado, ya que el disolvente ha de
- 5.
- 10.

ser incinerado completamente en un horno de combustión. Además, no sólo los disolventes orgánicos plantean problemas de ambiente, por ejemplo de contaminación del aire, sino que, además, las condiciones de trabajo no siempre son buenas, debido a los malos olores y a que siempre existe riesgo de incendio, dado que los disolventes son inflamables. Recientemente se ha tratado, en particular, de obtener barnices aislantes que no presenten estos defectos.

5. Para ello se ha creado un nuevo procedimiento para la obtención de barnices aislantes acuosos, que consiste en hacer reaccionar:

A.- Un poliol que contiene grupos carboxi (con grupos éster en la molécula), que a su vez se forma por reacción de:

10. 1.- Un compuesto ácido carboxílico que comprende

15. a) alrededor de 15 a 100 moles % de al menos un compuesto elegido de entre los ácidos aromáticos tricarboxílicos y sus anhídridos y en el que hasta 30 moles % del ácido tricarboxílico o de su anhídrido pueden ser substituídos por al menos un compuesto elegido de entre el grupo formado por los

20. ácidos tetracarboxílicos aromáticos y sus anhídridos, y b) aproximadamente 0 a 85 moles % de al menos un compuesto elegido de entre los ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, y

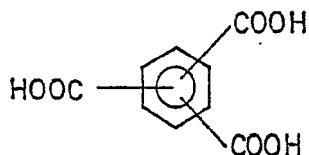
25. 2.- Un componente alcohol que comprende al menos un poliol, con:

b.- El ácido butantetracarboxílico y/o un derivado del mismo formador de imida, y

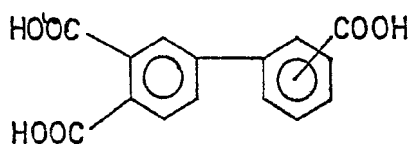
C.- Al menos una diamina, siendo la resina obtenida de esta manera disuelta en un medio

acuoso en presencia de una base volátil elegida de entre el amoníaco y las aminas orgánicas volátiles, como solubilizante para la misma.

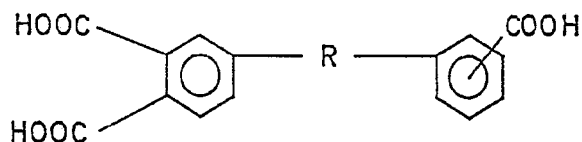
5. Los ácidos aromáticos tricarboxílicos que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención comprenden los ácidos trimelítico y hemimelítico o sus anhídridos, el ácido:



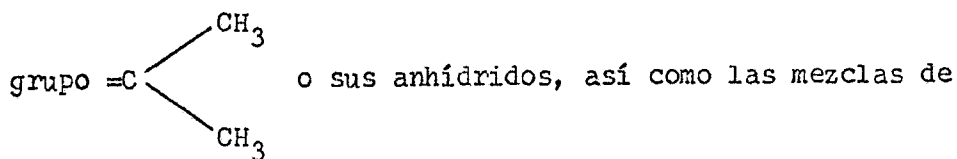
el ácido difeniltricarboxílico-3,4,3' (o 3,4,4', etc), que responde a la fórmula:



10. o su anhídrido, el tricarboxi-3,4,3' (o 3,4,4', etc) difenilmetano, el éter tricarboxi-3,4,3' (o 3,4,4', etc) difenílico, el sulfuro de tricarboxi-3,4,3' (o 3,4,4', etc) difenilo, el tricarboxi-3,4,3' (o 3,4,4', etc) difenilsulfona, la tricarboxi-3,4,3' (o 3,4,4', etc) difenilcetona y
15. los derivados de fórmula:

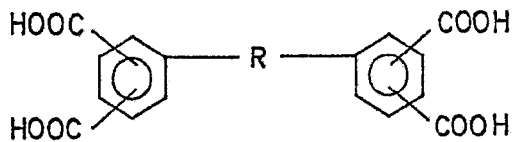


en la cual, R representa un grupo metileno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo $-\text{SO}_2-$, un grupo $=\text{C}=\text{O}$, un

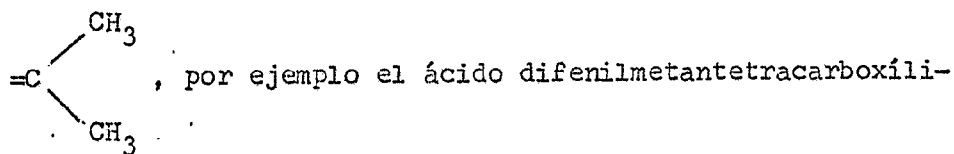


estos diversos compuestos.

5. De acuerdo con la invención, una parte, es decir, hasta unos 30 moles % del ácido aromático tricarboxílico descrito, o de su anhídrido, puede ser reemplazada por un ácido tetracarboxílico aromático o su anhídrido, lo que permite preparar barnices aislantes solubles en el agua. A título de ejemplo de ácidos aromáticos tetracarboxílicos o de sus anhídridos, se puede citar: (1) El ácido piromelítico o su anhídrido, el ácido difeniltetracarboxílico-3,3',4,4', su anhídrido o sus isómeros; (2) los derivados de fórmula general:

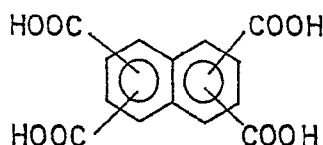


15. en la cual R representa $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ o



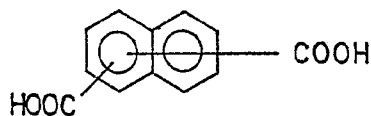
20. $-\text{CO}-$ o su anhídrido, el ácido tetracarboxílico-3,3',4,4' de éter de difenilo o su anhídrido, el ácido difenilcetetotetracarboxílico-3,3',4,4' o su anhídrido, el ácido di-

fenilsulfotetracarboxílico-3,3',4,4', o su anhídrido, el ácido tetracarboxílico-3,3',4,4' del sulfuro de difenilo y análogos, y (3) los derivados de fórmula:



5. tales como el ácido naftalentetracarboxílico-1,2,5,6 o su anhídrido, el ácido naftalentetracarboxílico-1,4,5,8, el ácido naftalentetracarboxílico-2,3,6,7 y análogos.

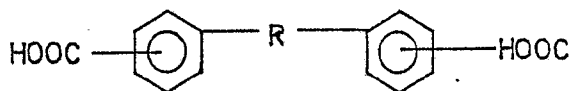
10. Los ácidos carboxílicos difuncionales, o sus anhídridos, que se puede utilizar simultáneamente con los ácidos aromáticos tricarboxílicos o sus anhídridos comprenden el ácido succínico, el anhídrido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, los ácidos sebácico y ftálico, el anhídrido ftálico, los ácidos tereftálico y el naftalendicarboxílico-1,4 (o -1,5 o -2,6 etc) que responde a la fórmula:



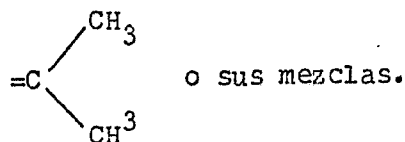
el dicarboxi-3,3' (o 4,4', etc) difenilo que responde a la fórmula:



- o el sulfuro de dicarboxi-3,3' (o 4,4' , etc) difenilo, el dicarboxi-3,3' (o 4,4', etc) difenilmetano, el éter dicarboxi-3,3' (o 4,4', etc) difenílico, la dicarboxi-3,3' (o 4,4', etc) difenilsulfona, la dicarboxi-3,3' (o 4,4', etc) difenilcetona, o los derivados de fórmula:



en la cual R representa un grupo metileno, un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo $-SO_2-$, un grupo $=C=O$, un grupo

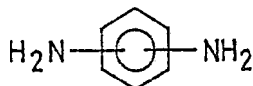


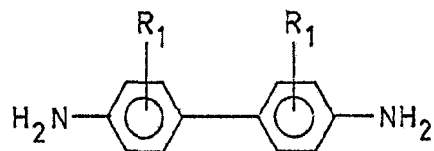
10. Como polioles orgánicos se puede utilizar cualesquiera alcoholes alifáticos o aromáticos, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, heptandiol-1,7, octandiol-1,8, nonandiol-1,9, decandiol-1,10, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilen glicol, glicerol, trimetilolpropano, isociamurato de tris-
15. -(hidroxi-2 etilo), hexanotriol-1,2,6, metil-3 hexanotriol-1,3,5, pentaeritritol, dihidroximetil-4,4', difenilo, dihidroxietil-4,4', difenilo, dihidroximetil-4,4', difenilmetano, dihidroxietil-4,4' difenilmetano, éter dihidroximetil-4,4', difenílico, dihidroximetil-4,4' difenilsulfona, dihi
20. droxietil-4,4' difenilsulfona, dihidroximetil-4,4', difenilcetona, dihidroxietil-4,4' difenilcetona, dihidroximetil-4,4' difenilpropano, dihidroxietil-4,4' difenilpropano,

sulfuro de dihidroximetil-4,4' difenilo, sulfuro de dihidroxi-etil-4,4' difenilo y sus mezclas. Además, como polioles orgánicos se puede utilizar el tereftalato de bis-(hidroxi-2 etilo), el isoftalato de bis-(hidroxi-2 etilo), el tereftalato de bis-(hidroxi-3 propilo) y sus oligómeros, solos o acompañados de otros componentes de mezcla de los polioles descritos.

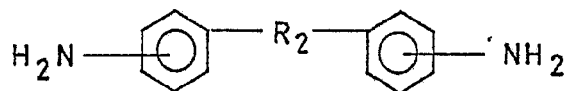
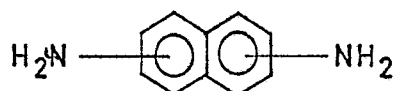
Como derivados formadores de imidas de ácidos butantetracarboxílicos se puede utilizar, de acuerdo con la invención, el monoanhídrido butantetracarboxílico, el dianhídrido butantetracarboxílico, el butantetracarboxilato de dipropilo, el butantetracarboxilato de dietilo, el butantetracarboxilato de dipropilo, el butantetracarboxilato de dibutilo, la diamida butantetracarboxílica y las sales de diamonio de ácido butantetracarboxílico que forman grupos imida por reacción con las diaminas orgánicas.

Las diaminas orgánicas que se puede utilizar de acuerdo con la invención comprenden las diaminas aromáticas y alifáticas y sus mezclas, por ejemplo las diaminas de fórmula general: $H_2N(CH_2)_nNH_2$ en la cual n es un entero menor que 10,

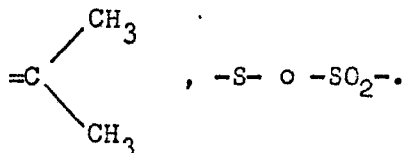




en las cuales, R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi o alquilo o un átomo de halógeno,



en la cual R_2 representa $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CONH}-$,



5. A título de ejemplos particulares de estas diaminas se puede citar la etilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina,

- metaxilililendiamina, paraxililendiamina, metafenilendiamina, parafenilendiamina, bencidina, dimetoxi-3,3' bencidina, dicloro-3,3' bencidina, dimetil-3,3' bencidina, diamino-1,5 naftaleno, diamino-2,6 naftaleno, diamino-4,4' difenilmetano, éter diamino-4,4' difenílico, éter diamino-3,4' difenílico, diamino-4,4' difenilpropano, sulfuro de diamino-4,4' difenilo, diamino-4,4' difenilsulfona, diamino-3,3' difenilsulfona, diamino-3,4 benzanilida y análogos; además de estos compuestos también se puede utilizar como diaminas el bis-(beta-amino-t-butil)-2,4 tolueno y el éter de bis- \sqrt{p} -(beta-amino-t-butil)-fenilo y análogos.

- Los ácidos tricarbónicos aromáticos o sus anhídridos han de ser utilizados en cantidades de al menos 15 moles %, ya que en caso contrario la resina obtenida tiene una mediocre solubilidad en el agua y las características térmicas y eléctricas de las películas de revestimiento obtenidas son degradadas. Se puede utilizar el ácido tricarbónico aromático en cantidades que pueden alcanzar hasta aproximadamente 100 moles %, aunque la gama preferida está comprendida entre aproximadamente 50 y 100 moles %.

- La relación molar entre los ácidos y los alcoholes (OH/COOH) está comprendida entre 1,0 y 3,0 aproximadamente, y de preferencia entre 1,15 y 1,95. Si la relación molar es inferior a 1,0 se produce una gelificación durante la reacción, antes de que el peso molecular haya subido de manera suficiente. Si la relación molar rebasa de 3,0, el polirol obtenido tiene un peso molecular demasiado bajo, de modo que resulta difícil formar con él una película sólida

por cocción del barniz aislante acuoso obtenido.

5. Se sobreentiende que se puede utilizar relaciones molares más altas que 3,0 si el poliol orgánico es eliminado del sistema reaccional por destilación del producto resultante en vacío, lo que permite aumentar el peso molecular del poliol que contiene los grupos carboxi.

10. La temperatura reaccional de esta etapa varía, en general, entre 100 y 300°C, y preferiblemente entre 160 y 220°C. Cuando se lleva a cabo la reacción durante varias horas a esta temperatura, se separa agua por destilación y la mezcla reaccional se vuelve progresivamente viscosa, y su índice de acidez aumenta igualmente de forma progresiva. La reacción es interrumpida generalmente cuando el índice de acidez está comprendido entre 10 y 150, preferiblemente entre 20 y 100.

15. Si el índice de acidez es inferior a 10, el barniz aislante acuoso obtenido finalmente es turbio, y las características mecánicas de la película cocida, así como el aspecto de la misma, son degradados. En cambio, por encima de 150, el poliol que contiene grupos carboxi queda en la película cocida del barniz obtenido, ya que el número de grupos carboxi residuales es demasiado alto, y en consecuencia son degradadas las características eléctricas y térmicas de dicha película.

20. Entonces se añade al poliol obtenido, para realizar la reacción que conduce a una resina, el ácido butantricarboxílico o su derivado formador de ácido, que a continuación será designado por la abreviatura "BTC", y las di

aminas.

5. Si el BTC es añadido en cantidad inferior a 2,5 partes en peso, el barniz aislante acuoso obtenido presenta características filmógenas mediocres, y en consecuencia la velocidad del hilo en el curso de la fabricación disminuye y la película de revestimiento obtenida tiene una baja resistencia térmica. Por el contrario, pasando de 250 partes en peso el barniz resulta turbio. Por ello no se considera preferible este modo de realización.

10. Las diaminas son utilizadas generalmente en una relación molar tal que la proporción BTC/diaminas esté comprendida entre 1/4 y 5 aproximadamente, preferiblemente entre 1/2 y 2.

15. Cuando el índice de ácido del producto de reacción alcanza un valor comprendido entre 20 y 100, se detiene la reacción y se obtiene una resina viscosa de color marrón. Entonces se añade un compuesto básico, por ejemplo una solución acuosa de amoníaco, para disolver la resina, obteniéndose así un barniz acuoso aislante.

20. El barniz aislante acuoso obtenido presenta grupos éster e imido y forma películas de revestimiento que presentan excelentes características de aislamiento, ya que el compuesto básico, por ejemplo amoníaco, es dissociado en el momento de la cocción y se produce una reticulación de las moléculas.

25.

Se puede utilizar otros compuestos solubilizadores básicos y volátiles a la temperatura de cocción de los barnices. Por ejemplo trialkilaminas tales como la trieti-

- lamina y la tributilamina, N-alquildietanolaminas tales como la N-metildietanolamina, N-etildietanolamina y N-propildietanolamina, N,N-dialquiletanolaminas tales como la N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y N,N-dibutiletanolamina, monetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus mezclas. Estos compuestos son añadidos en la cantidad suficiente para neutralizar los grupos carboxi presentes en la resina, aunque para la solubilización en agua no es imprescindible transformar en sal todos los grupos carboxi presentes en la resina. En general, la proporción conveniente representa un 0,3 a 3 equivalentes respecto de los grupos carboxi residuales. El amoniaco, eventualmente en solución acuosa, puede ser añadido en gran exceso, ya que éste puede ser eliminado por calentamiento de los barnices a unos 100°C.

- Las características funcionales de los barnices obtenidos varían en cierto modo en función de los productos, de partida y del grado de polimerización, pero, en general, la concentración de los constituyentes de la solución acuosa puede variar de 30 a 55% en peso aproximadamente (como contenido sólido a 105 más menos 20°C durante 2 horas), y la viscosidad queda comprendida entre 1 y 100 Poise aproximadamente (30°C, viscosímetro tipo B).

- También se puede utilizar coadyuvantes filmógenos para mejorar la fluidez del barniz y el aspecto de la película, en cantidades comprendidas entre 5 y 50% en peso respecto a los materiales no volátiles. A título de ejemplos se puede utilizar el éter monometílico de etilenglicol, el éter

- monoetílico de etilenglicol, el éter monoisopropílico de etilenglicol, el éter monobutílico de etilenglicol, el éter monoisobutílico de etilenglicol, el éter monoetílico de dietilenglicol, el éter monoisopropílico de dietilenglicol, el éter monobutílico de dietilenglicol, el éter monoisobutílico de dietilenglicol, el éter monometílico de trietilenglicol, el éter monoetílico de trietilenglicol, el éter monoetílico de trietilenglicol, el éter monobutílico de trietilenglicol, el acetato de éter monometílico de etilenglicol, el acetato de éter monoetílico de etilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, glicerol, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dietilformamida, N-metil-pirrolidona-2, N,N-dietilacetamida, N,N-dimetilmetoxiacetamida, N-metilcaprolactama y otros.
15. Los barnices obtenidos son útiles para el aislamiento eléctrico y particularmente como esmaltes para hilos. También puede ser utilizados para realizar placas de circuito impreso flexibles, placas de calefacción planas y cables planos por aplicación de los mismos sobre hojas conductoras.
20. Las temperaturas de cocción son, generalmente, superiores a 200°C, y preferiblemente entre 300 y 500°C.
- Como es natural, la invención no excluye la posibilidad de utilizar los barnices obtenidos, junto con otros productos auxiliares convencionales, destinados a obtener efectos especiales o mejorar algunas de sus cualidades, y pueden ser aplicados sobre alambres de acuerdo con las técnicas corrientes.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin

limitarla. Salvo indicación en contra, las indicaciones de partes, proporciones y similares han de ser entendidas como relaciones ponderales.

EJEMPLO 1.

5. Se introduce en un balón de cuatro cuellos, de un litro y provisto de refrigerante, termómetro, ampolla de bromo y agitador, 230 g (1,2 moles) de anhídrido trimelítico, 49,8 g (0,3 mol) de ácido isoftálico, 102 g (1,65 moles) de etilenglicol y 83 g (0,9 mol) de glicerol, y se calienta la mezcla agitando. El agua empieza a destilar a 170°C.
10. Cuando la reacción es efectuada a 180-200°C durante 2,5 horas, se destilan 45 ml de agua y se obtiene un producto resinoso, viscoso e incoloro, con índice de ácido final de 61. Entonces se reduce la temperatura a 140°C y se añade 23,4 g
15. (0,1 mol) de ácido butantetracarboxílico-1,2,3,4 y 29,7 g (0,15 mol) de diamino-4,4' difenilmetano. La mezcla se vuelve marrón rojizo, y cuando se continúa la calefacción empieza a destilar agua a 150°C. Efectuando la reacción a 160-200°C durante una hora se destilan 12 ml. de agua y el índice de ácido toma el valor 38, se reduce la temperatura a
20. 110°C y se añade 50 g de amoníaco de concentración superior al 28% diluidos con 100 ml de agua; luego se agita a 100°C durante 30 minutos, lo que provoca la evaporación del exceso de amoníaco y se obtiene un barniz aislante, resinoso, transparente y marrón negruzco. Este barniz es diluido con
25. agua hasta una viscosidad de 12 Poise (30°C, viscosímetro tipo B). El contenido de materias no volátiles es de 40,5% (105 más menos 2°C durante 2 horas). El barniz obtenido de

- esta manera es aplicado sobre un hilo de cobre recocido de 1,0 mm de diámetro utilizando hileras, y se cuece a 400°C a una velocidad de 6,5 m/min. haciendo pasar el hilo revestido por un horno vertical de 3,0 m de altura. Las propiedades del hilo revestido son determinadas de acuerdo con la norma japonesa JIS C 3210 y son indicadas en la tabla que se acompaña más adelante. De la misma manera descrita antes se prepara un barniz utilizando 109 g (0,2 mol) de difenilmetano-N,N'-ditrimelitimida en lugar del ácido isoftálico, el cual es aplicado sobre una placa de cobre de 120 x 50 mm y 1 mm de espesor, que es cocida posteriormente a 250°C para obtener una película de revestimiento que presenta una buena adherencia a la placa.

EJEMPLO 2.

15. Con el mismo aparato del ejemplo anterior se opera de manera similar con 192 g (1,0 mol) de anhídrido trimelítico, 49,8 g (0,3 mol) de ácido isoftálico, 133,3 g (2,15 moles) de etilenglicol y 83 g (0,9 mol) de glicerol, prescindiendo del dietilenglicol, se obtiene un barniz con un índice de ácido de 35. Este barniz tiene un contenido sólido de 38,3% en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior y es aplicado sobre hilos de la misma manera descrita. Igualmente se prepara un barniz utilizando 210 g (1,0 mol) de ácido trimésico en lugar del trimelítico, para aplicarlo a una placa de cobre del modo descrito en el ejemplo anterior.

EJEMPLO 3.

Se opera como en los ejemplos anteriores con 192 g

- (1,0 mol) de anhídrido trimelítico, 83 g (0,5 mol) de ácido isoftálico, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol y 64 g (0,7 mol) de glicerol, obteniéndose un índice de ácido de 52. El barniz obtenido es marrón negruzco y presenta un contenido de materias no volátiles de 39,1% en las mismas condiciones, y es aplicado sobre hilos de cobre a los fines de los ensayos cuyos resultados se indica en la tabla. La placa de cobre es recubierta con un barniz preparado a base de utilizar 296 g (1,0 mol) de anhídrido benzofenontricarboxílico-3,4,3' en lugar del ácido trimelítico.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4.

- Operando como en los ejemplos anteriores, con 230 g (1,2 moles) de anhídrido trimelítico, 133,3 g (2,15 moles) de etilenglicol y 83 g (0,9 mol) de glicerol, se llega a un índice de ácido de 35 en un barniz de aspecto similar y 40,2% de materias no volátiles en las mismas condiciones, el cual es aplicado sobre hilos de cobre a los fines de los ensayos indicados. El barniz para el ensayo de la placa de cobre es preparado utilizando 10,8 g (0,1 mol) de metafenilendiamina en lugar del diamino-4,4' difenilmetano utilizado antes.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 5.

- Con las mismas cantidades de anhídrido trimelítico y etilenglicol, 49,8 g (0,3 mol) de ácido tereftálico, 52,2 g (0,2 mol) de isocianurato de tris-(hidroxi-2 etilo) y 64 g (0,7 mol) de glicerol, se llega a un índice de ácido de 36 de aspecto similar y con un contenido de materias no volátiles de 42,3% en las mismas condiciones, el cual es aplicado sobre hilos de cobre a los fines de los ensayos que se
- 25.

indica. El barniz para el ensayo de la placa de cobre es preparado con 41,5 g de N-metildietanolamina en lugar del amoniaco.

EJEMPLO 6.

5. Operando de manera similar a la descrita en los ejemplos anteriores, con 57,6 g (0,3 mol) de anhídrido trimelítico, 166 g (1,0 mol) de ácido isoftálico, 83 g (0,5 mol) de ácido tereftálico, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol y 64,4 g (0,7 mol) de glicerol, se alcanza un índice de ácido
10. de 82, en un barniz de aspecto similar a los anteriores, con un contenido de materias no volátiles de 41,5% en las condiciones indicadas, el cual es aplicado sobre alambres de cobre para efectuar los ensayos resumidos en la tabla. El barniz para el ensayo de la placa es preparado con 90,8 g (0,4
15. mol) de diamino-3,4' benzanilida en lugar del diamino-4,4' difenilmetano.

EJEMPLO 7.

- Se utiliza, en la forma descrita en los ejemplos anteriores, 154 g (0,8 mol) de anhídrido trimelítico, 66,4 g
20. (0,4 mol) de ácido tereftálico, 58,4 g (0,4 mol) de ácido adípico, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol y 64,4 g (0,7 mol) de glicerol, se alcanza un índice de ácido de 51. El barniz obtenido es de aspecto similar a los anteriores y tiene un contenido de 40,2% de materias no volátiles en las condiciones indicadas; es aplicado de la misma manera sobre hilos de
25. cobre para efectuar los ensayos cuyos resultados se relacionan en la tabla.

EJEMPLO 8.

- Se opera como en los ejemplos anteriores utilizando 192 g (1,0 mol) de anhídrido trimelítico, 83 g (0,5 mol) de ácido isoftálico, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol y 65 g (0,7 mol) de glicerol, el índice de ácido toma el valor 85 y el barniz, de igual aspecto que los anteriores, tiene 48,3% de materias no volátiles en las mismas condiciones de ensayo y es aplicado de la misma manera.
- 5.

EJEMPLO 9.

- Utilizando el mismo aparato que en los ejemplos anteriores se parte de 134,4 g (0,7 mol) de anhídrido trimelítico, 254 g (1,0 mol) de tereftalato de bis-hidroxi-etilo y 46 g (0,5 mol) de glicerol, operando de manera similar a la descrita en los ejemplos anteriores. El índice de ácido toma el valor 96. Se obtiene un barniz de igual aspecto que los anteriores, con 38,6% de materias no volátiles, determinado en las mismas condiciones y que es aplicado sobre hilos de cobre de la misma manera descrita en el ejemplo 1.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 10.

- Con 192 g (1,0 mol) de anhídrido trimelítico, 83 g (0,5 mol) de ácido isoftálico, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol y 65 g (0,7 mol) de glicerol, se llega a un índice de ácido de 82 y se obtiene un barniz de aspecto similar a los anteriores, con 40,3% de materias no volátiles. Este producto es aplicado de la misma manera a los alambres de cobre destinados a los ensayos relacionados en la tabla.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 11.

Este modo operatorio es llevado a cabo con 210 g (1,0 mol) de ácido trimésico, 49,8 g (0,3 mol) de ácido

- isoftálico, 133, 3 g (2,15 moles) de etilenglicol y 83 g (0,9 mol) de glicerol, utilizando 60,0 g (0,3 mol) de éter de diamino-4,4' difenilo en lugar del diamino-4,4' difenil metano. Continuando con las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1 se llega a un índice de ácido de 46 y se obtiene un barniz de aspecto similar a los anteriores, con 40,3% de materias no volátiles y que es aplicado a hilos de cobre de la misma manera.

EJEMPLO 12.

10. En este ejemplo se utiliza 296 g (1,0 mol) de anhídrido de ácido benzofenontricarboxílico-3,4,3', 127 g (0,5 mol) de isoftalato de bis-hidroxi etilo, 62 g (1,0 mol) de etilenglicol y 46 g (0,5 mol) de glicerol, con 24,0 g (0,4 mol) de etilendiamina en lugar del diamino-4,4' difenilmetano. Continuando con las mismas condiciones descritas en el ejemplo 1 se llega a un índice de ácido de 70 y se obtiene un barniz de aspecto similar a los anteriores y que presenta 39,6% de materias no volátiles. La aplicación a los alambres de cobre se lleva a cabo de la misma manera.

20. EJEMPLO DE CONTROL.

25. Se introduce en un balón de 1 litro con cuatro cuellos, provisto de refrigerante, termómetro y agitador, 388 g (2,0 moles) de tereftalato de dimetilo, 124 g (2,0 moles) de etilenglicol, 74 g (0,8 mol) de glicerol y 0,38 g de acetato de cinc, y se calienta la mezcla agitando. Se disuelve el tereftalato de dimetilo a 145°C para hacer transparente el sistema. El metanol empieza a destilar a 160°C aproximadamente. Después de haber realizado la reacción en

la vecindad de 160-200°C durante 5 horas, y luego a 220°C durante una hora, se separa por destilación en vacío el exceso de componentes alcohólicos. Se añade cresol de calidad técnica a la resina obtenida, para disolverla a fin de tener un contenido de 40% de materias no volátiles, luego se añade titanato de tetrabutilo en cantidad de 2% aproximadamente, respecto del contenido de resina, para obtener un barniz de cocción. La viscosidad de este barniz es de 30 Poise a 30°C, con viscosímetro tipo B.

5.

10.

Los barnices aislantes acuosos producidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 12 son aplicados sobre alambres de cobre recocido de 1,0 mm de diámetro, utilizando boquillas. Se cuece a 400°C a una velocidad de 6,5 m/min haciendo pasar los alambres revestidos por un horno vertical de 3 m de altura. En la tabla siguiente se indica las propiedades de los alambres que comprenden un recubrimiento cocido de un barniz de acuerdo con la invención.

15.

20.

En la misma tabla se indica las propiedades de un barniz del tipo disolvente, preparado de acuerdo con el ejemplo de control y cuya cocción ha sido efectuada de la misma manera descrita.

25.

Se aprecia que las películas de revestimiento obtenidas de acuerdo con la invención tienen propiedades ampliamente superiores en lo que concierne a las resistencias térmica y a los agentes químicos respecto a los barnices del ejemplo de control. Además, como que se emplea agua como disolvente, no se produce contaminación del aire durante la cocción, ya que no se evapora al aire disolventes o gases peligrosos. En consecuencia, las condiciones de trabajo son

T A B L A

EJEMPLO

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>Control</u>
Diámetro del hilo barnizado, mm	1,079	1,071	1,073	1,073	1,075	1,071	1,073	1,075	1,072	1,071	1,075	1,073	1,080
Diámetro del hilo desnudo, mm	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
Espesor de la película, mm	0,042	0,038	0,039	0,039	0,040	0,038	0,039	0,040	0,038	0,038	0,040	0,039	0,043
<u>Bobinado</u> Sobre el mandril del mismo diámetro (condiciones normales)	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Pre-estirado al 20%	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Diámetro mínimo, 200°C x 24 horas	2d	2d	1d	2d	1d	2d	2d	1d	1d	1d	2d	2d	2d
Resistencia a la abrasión, sollicitaciones alternadas, carga 600 g, (número de ciclos)	40	48	43	38	52	46	51	78	65	91	68	73	40
Temperatura de ruptura, °C, Carga de 2 kg, 2°C/min	315	340	352	321	350	341	338	421	388	435	342	315	310
Resistencia al choque térmico 180°C x 2 horas (Diámetro mínimo)	2d	2d	1d	2d	1d	2d	2d	1d	1d	1d	2d	3d	4d
Tensión de perforación, kV	13,1	13,7	11,9	12,4	13,1	13,2	13,8	13,3	13,9	14,2	13,0	14,3	12,6
Resistencia a la torsión (Número de ciclos)	92	94	95	91	90	90	93	93	89	88	89	92	85
Resistencia química (Después de inmersión a temperatura ambiente durante 24 horas)	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H
Dureza de lápiz en las condiciones normales	4H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H
Dureza de lápiz después de inmersión en solución de hidróxido de sodio al 5%.	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H
Dureza de lápiz después de inmersión en ácido sulfúrico (peso específico 1,2).	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H

POOR QUALITY

T A B L

EJEMPLO

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Diámetro del hilo barnizado, mm	1,079	1,071	1,073	1,073	1,07
Diámetro del hilo desnudo, mm	0,995	0,995	0,995	0,995	0,99
Espesor de la película, mm	0,042	0,038	0,039	0,039	0,04
<u>Bobinado</u>					
Sobre el mandril del mismo diámetro (condiciones normales)	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Pre-estirado al 20%	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno
Diámetro mínimo, 200°C x 24 horas	2d	2d	1d	2d	1d
Resistencia a la abrasión, sollicitaciones alternadas, carga 600 g, (número de ciclos)	40	48	43	38	52
Temperatura de ruptura, °C, Carga de 2 kg, 2°C/min	315	340	352	321	350
Resistencia al choque térmico 180°C x 2 horas (Diámetro mínimo)	2d	2d	1d	2d	1d
Tensión de perforación, kV	13,1	13,7	11,9	12,4	13,1
Resistencia a la torsión (Número de ciclos)	92	94	95	91	90
<u>Resistencia química (Después de inmersión a temperatura ambiente durante 24 horas)</u>					
Dureza de lápiz en las condiciones normales	5H	5H	5H	5H	5H
Dureza de lápiz después de inmersión en solución de hidróxido de sodio al 5%.	4H	5H	5H	5H	5H
Dureza de lápiz después de inmersión en ácido sulfúrico (peso específico 1,2).	5H	5H	5H	5H	5H

5. muy seguras y no hay peligro de incendio. Por otra parte los barnices son mucho más baratos que los del tipo disolvente conocidos, debido al empleo del agua como disolvente. Los barnices obtenidos tienen, por otra parte, un valor industrial extremadamente elevado.

10. Serán independientes del objeto de la presente invención los detalles accesorios y demás características no esenciales empleadas en la puesta en práctica de la misma, tales como los medios y aparatos utilizados para ello, por quedar todo comprendido dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

- . -

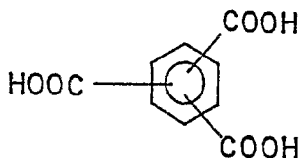
N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

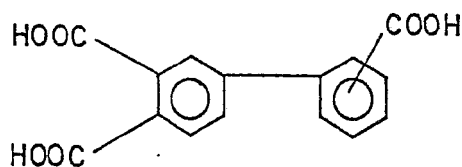
15. 1. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos, caracterizado esencialmente por el hecho de hacer reaccionar: A.- Un poliol que contiene grupos carboxi con grupos éster en la molécula, que a su vez se forma por reacción de: 1.- un compuesto ácido carboxílico que comprende, a) alrededor de 15 a 100 moles % de al menos un compuesto elegido de entre los ácidos aromáticos tricarboxílicos y sus anhídridos y en el que hasta 30 moles % del ácido tricarboxílico o de su anhídrido pueden ser substituídos
20. por al menos un compuesto elegido de entre el grupo formado

- por los ácidos tetracarboxílicos aromáticos y sus anhídri-
dos, y b) aproximadamente 0 a 85 moles % de al menos un com-
puesto elegido de entre el grupo que comprende los ácidos
dicarboxílicos y sus anhídridos, y 2.- un componente alcohol
que comprende al menos un poliol, con: B.- El ácido butan-
5. tetracarboxílico y/o un derivado del mismo formador de imi-
da, y C.- al menos una diamina, siendo la resina obtenida
de esta manera disuelta en un medio acuoso en presencia de
una base volátil, elegida de entre el amoniaco y las aminas
10. orgánicas volátiles, como solubilizante para la misma.

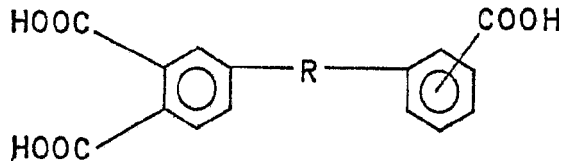
2. Procedimiento para la fabricación de barnices
aislantes acuosos, de acuerdo con la reivindicación 1, ca-
racterizado esencialmente por el hecho de que el ácido tri-
carboxílico aromático o su anhídrido es elegido de entre el
15. grupo que comprende el ácido trimelítico y su anhídrido, el
ácido hemimelítico y su anhídrido, un ácido trimésico de
fórmula:

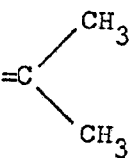


los ácidos difeniltricarboxílicos de fórmula:

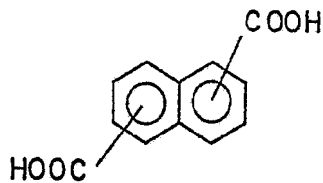


y sus anhídridos, los tricarboxidifenilmetanos, los éteres tricarboxidifenílicos, los sulfuros de tricarboxidifenilo, las tricarboxidifenilsulfonas, las tricarboxidifenilcetonas, los compuestos de fórmula:

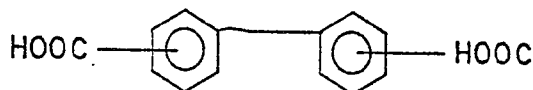


5. en la cual R representa un grupo metileno o un átomo de oxigeno o de azufre, o un grupo $-SO_2-$, $=C=O$ o $=C$  y los anhídridos correspondientes y las mezclas de estos compuestos.

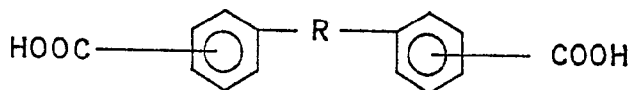
3. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado esencialmente por el hecho de que el ácido dicarboxílico o su anhídrido es elegido de entre el grupo que comprende el ácido succínico, el anhídrido succínico, los ácidos malónico, adípico, sebácico, ftálico, el anhídrido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, los ácidos naftalencarboxílicos de fórmula:
- 10.
- 15.

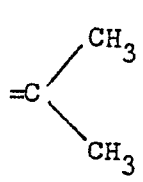


los carboxidifenilos de fórmula:



los dicarboxidifenilmetanos, los éteres dicarboxidifenílicos, las dicarboxidifenilsulfonas, las dicarboxidifenilcetonas, y los derivados de fórmula:

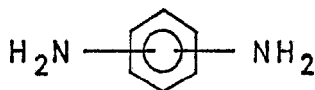


5. en la cual R representa un grupo metileno o un átomo de oxigeno o de azufre, un grupo $-SO_2-$, $=C=O$, o $=C$  y las mezclas de estos compuestos.

4. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado esencialmente por el hecho de que el polid es elegido de entre el etilenglicol, propilenglicol, butandiol-1,4, pentandiol-2,5, hexandiol-1,6, heptandiol-1,7, octandiol-1,8, nonandiol-1,9, decandiol-1,10, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, glicerol, trimetilol-propano, isocianurato de tris-(hidroxi-2 etilo), hexanotriol-1,2,6, metil-3 hexanotriol-1,3,5, pentaeritritol, dihidroxometil-4,4' difenilo, dihidroxietyl-4,4' difenilo, dihidroximetil-4,4 difenilmetano, dihidroxietyl-4,4 difenilmetano, éter dihidroximetil-4,4' difenilmetano, dihidroxie-
- 10.
- 15.

- til-4,4' difenilmetano, éter dihidroximetil-4,4' difenílico, éter dihidroxietil-4,4' difenílico, dihidroximetil-4,4' difenilsulfona, dihidroxietil-4,4' difenilsulfona, dihidroximetil-4,4' difenilcetona, dihidroxietil-4,4' difenilcetona, dihidroximetil-4,4' difenilpropano, dihidroxietil-4,4' difenilpropano, sulfuro de dihidroximetil-4,4' difenilo, sulfuro de dihidroxietil-4,4' difenilo, tereftalato de bis-(hidroxi-2 etilo), isoftalato de bis(hidroxi-2 etilo), tereftalato de bis-(hidroxi-3 propilo) y los oligómeros y mezclas de estos compuestos.
- 5.
- 10.

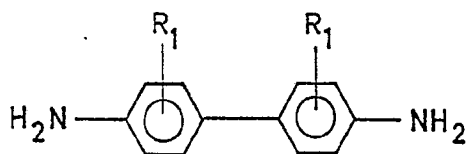
5. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado esencialmente por el hecho de que la amina es elegida de entre los compuestos de fórmula $H_2N(CH_2)_nNH_2$ en la cual n es un entero inferior o igual a 10, los derivados de fórmula:
- 15.



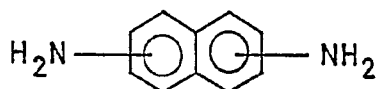
los derivados de fórmula:



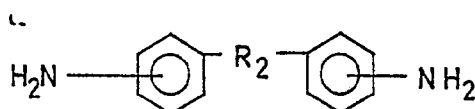
los derivados de fórmula:

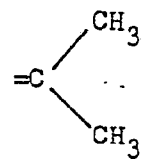


en la cual R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi o alquilo o un átomo de halógeno, los derivados de fórmula:



5. Los derivados de fórmula:



donde R_2 representa $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CONH}-$, $=\text{C}$ 

$-\text{S}-$ o $-\text{SO}_2-$, el bis-(beta-amino-t-butilo)-2,4 tolueno y el éter de bis- \overline{p} -(beta-amino-t-butilo)fenilo.

6. Procedimiento para la fabricación de barnices
10. aislantes acuosos, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado esencialmente por el hecho de que la base volátil es elegida de entre el amoníaco, una trialkilamina, N-alkildietanolamina, N,N-dialquiletanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y sus combinaciones
15. posibles.

7. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado esencialmente por el hecho de que el ácido butantetracarboxílico o su derivado formador de imida es elegido de entre el ácido butantetracarboxílico, el monoanhídrido de ácido butantetracarboxílico, el dianhídrido del ácido butantetracarboxílico, el éster dietílico de ácido butantetracarboxílico, el éster dietílico de ácido butantetracarboxílico, el éster dipropílico de ácido butantetracarboxílico, el éster dibutílico de ácido butantetracarboxílico, la diamida de ácido butantetracarboxílico, la sal de diamonio del ácido butantetracarboxílico y sus combinaciones.
- 5.
- 10.

8. Procedimiento para la fabricación de barnices aislantes acuosos.

La presente memoria descriptiva consta de veintiocho hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 3 de marzo de 1976

Angel HERNÁNDEZ LÓPEZ

P.a. 