

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NÚMERO	10	A3
		21	446344		
		22	FECHA DE PRESENTACIÓN		
			25 MAR 1976		

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C09D; H01B
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE BARNICES ADHESIVOS TERMOENDURENTES, PARA EL REVESTIMIENTO DE ALAMBRES AISLADOS ELECTRICAMENTE".		
56	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	Patente francesa nº 2.244.237		
71	SOLICITANTE (SI)		
	Don Angel HERNANDEZ LOPEZ		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	Barcelona, Calle Farigola, 20, 1ª		
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES)		
	Don Ignacio PONTI GRAU		
74	REPRESENTANTE		

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

Don Angel HERNÁNDEZ LOPEZ

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE BARNICES ADHESIVOS TERMOENDURENTES, PARA EL REVESTIMIENTO DE ALAMBRES AISLADOS ELÉCTRICAMENTE".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, destinados a ser aplicados sobre alambres aislados eléctricamente, para producir la adherencia de los mismos bajos una aportación de calor, a fin de obtener un arrollamiento que se vuelve rígido y estable al calor. Los alambres revestidos de barniz adhesivo obtenido de acuerdo con la invención pueden ser pegados entre sí por la acción del calor, y la capa adhesiva formada, puede ser endurecida mediante un tratamiento térmico.

5.

10.

Ya hace unos 20 años que se encuentra en el mercado unos alambres revestidos de barniz, denominados adhesivos, los cuales comprende, sobre una primera capa aislante normal, una segunda capa, adherente y que sirve para pegar los hilos entre sí. La capa superior asegura el aislamiento conveniente, en tanto que la otra sirve para procurar la adherencia de las diversas espiras del devanado.

Hasta la fecha no se ha utilizado como barniz para la capa adhesiva, prácticamente sino resinas termoplásticas, elegidas en manera de formar sobre el alambre una capa unida y dura a la temperatura ordinaria. Después del devanado de este hilo sobre una forma, se puede pegar las espiras entre sí, por calentamiento. La capa superior del revestimiento se reblandece y se aplasta bajo la tracción de enrollamiento del alambre, o fluye un poco, y después del enfriamiento el devanado queda pegado a la forma, generalmente formada por varias partes separables de manera que es posible separar a continuación dicho devanado. De esta manera ha sido posible fabricar bobinas autoportantes para diversas aplicaciones, sin necesidad, como era corriente, de volver rígido el devanado mediante impregnación con otro barniz. Estas capas adhesivas no contribuyen al aislamiento eléctrico del alambre.

Estos barnices adhesivos resultan inadecuados por el hecho de que no permiten trabajar a temperaturas de funcionamiento superiores al punto de reblandecimiento de cada caso. Por otra parte, ya son corrientes los barnices aislantes de calidad superior, con temperaturas de funcionamiento

de más de 200°C, de forma que las anteriores capas termoplásticas resultan insuficientes para permitir un buen aprovechamiento de las propiedades de estos barnices sin recurrir a la posterior impregnación de las bobinas, mencionada antes.

5. También se ha sugerido el empleo de barnices a base de esterimidias a causa de su excepcional estabilidad térmica y química, y porque pueden ser utilizados tanto como barnices de revestimiento como de impregnación, pero esta clase de barnices son muy quebradizos en el estado no reticulado (sóamente secado, estado B) y los hilos revestidos no pueden ser bobinados; por otra parte, el endurecimiento requiere temperaturas relativamente elevadas. Por el contrario los barnices de impregnación a base de esterimidias no pueden ser secados sin reticulación simultánea, por el hecho de que en el tratamiento térmico necesario para el secado, ya se ha iniciado la reacción de reticulación, lo que imposibilita toda adherencia posterior.

10. Ahora se ha encontrado, de forma inesperada, que empleando un barniz a base de poliésterimidias que contienen poliuretanos, que tienen una estructura todavía desconocida, y resinas epoxi de peso molecular elevado, es posible obtener capas adhesivas que responden a todas las exigencias y conservan todas las propiedades de resistencia térmica y química de las esterimidias puras.

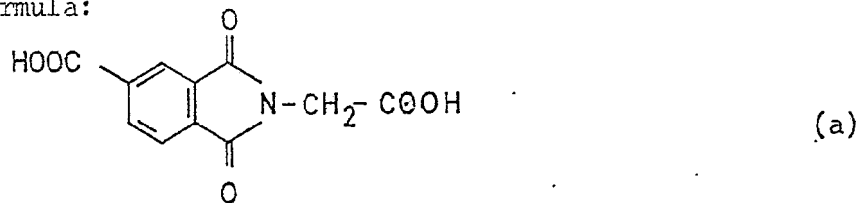
15. Un procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención, para la obtención de esta clase de barnices, se caracteriza por el hecho de hacer reaccionar un poliuretano-esterimida con grupos isocianato terminales bloqueados por

- un monofenol, y simultáneamente grupos hidroxilo libres, con una resina epoxi esencialmente lineal y que comprende grupos hidroxilo secundarios, de un peso molecular superior a 30 000, cuya composición permite al barniz alcanzar por secado un estado B estable a la conservación, que es producido por la reacción parcial de los grupos isocianato presentes, o que aparecen por rotura de los grupos feniluretano, con grupos hidroxilo secundarios de la resina epoxi, de tal suerte que la asociación molecular de peso elevado, formada de esta manera presenta, ya sobre el alambre, propiedades viscoelásticas tales que el barniz puede soportar los ensayos eléctricos y mecánicos correspondientes a las normas de los alambres metálicos, en particular el ensayo de bobinado, al tiempo que permite el reblandecimiento de la capa de barniz por una aportación de calor ulterior y la adherencia de los alambres entre sí por efecto de una nueva reacción intramolecular e intermolecular, que conduce a una asociación molecular reticulada en el estado C, dando una combinación adhesiva estable a todas las temperaturas de funcionamiento y a los sobrecalentamientos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

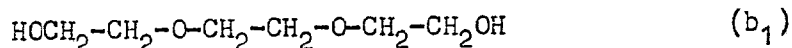
- Como segundo constituyente se puede utilizar eventualmente, en lugar de la resina epoxi de peso molecular elevado, otro compuesto lineal que contenga grupos hidroxilo secundarios, de peso molecular superior a 30 000, tal como una resina poliéster o alquídica de tipo conveniente.
- 25.

De acuerdo con otra característica de la invención el barniz comprende una combinación de constituyentes A y B, el primero de los cuales es una esterimida que contiene gru

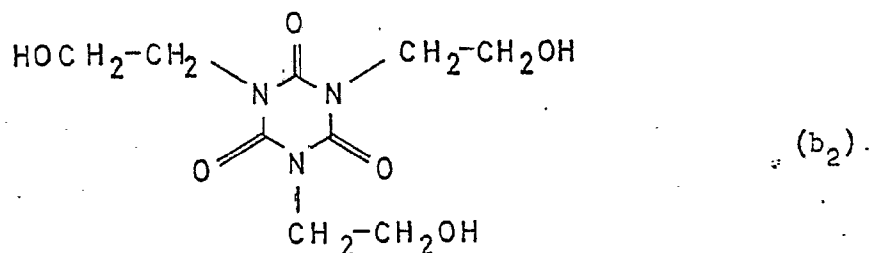
pos hidroxilo y está constituida por un ácido dicarboxílico de fórmula:



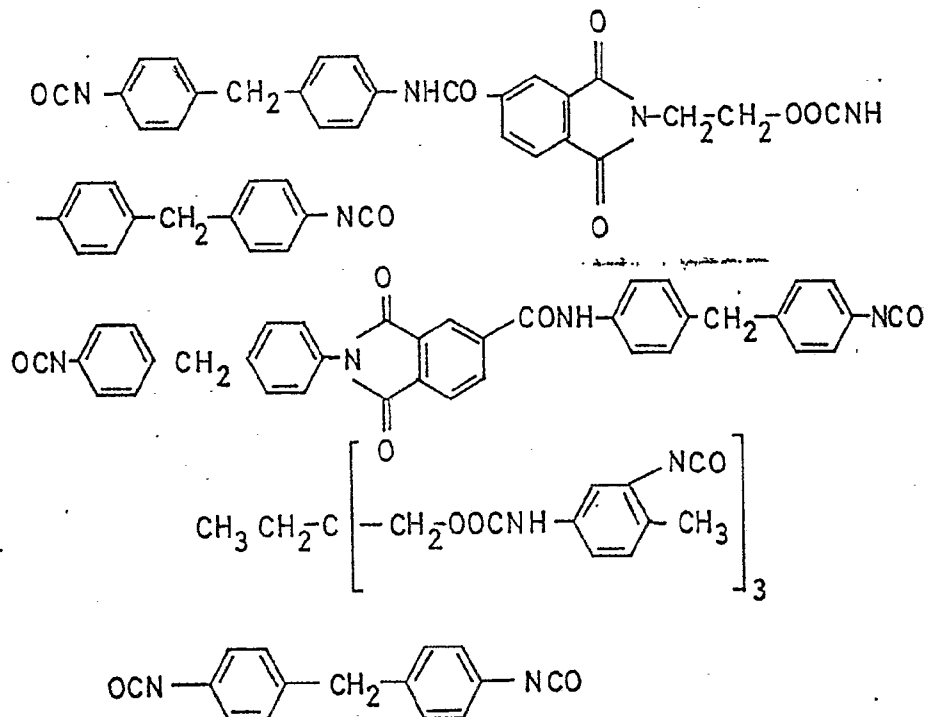
un polialcohol de fórmula:



5. y un polialcohol de fórmula:



en las relaciones molares a: (b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub>) = 1 : 1,2 hasta 1 : 2, y b<sub>1</sub> : b<sub>2</sub> = 1 : 1 hasta 10 : 1, siendo B un compuesto poli-funcional que comprende grupos isocianato de fórmula:





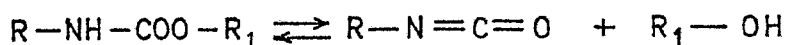
- adhesivo contiene una resina epoxi de peso molecular elevado, preferiblemente de 30 000 a 200 000, tal como un copolímero de peso molecular elevado, obtenido entre la epíclorhidrina y el bisfenol A, o el 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-difenilmetano. Se puede utilizar los productos comerciales Epikote 52-L-32 (peso molecular 80 000 aproximadamente) y Epikote 55-L-32 (peso molecular 200 000 aproximadamente) suministrados por Shell. El índice de hidroxilo es de alrededor de 0,35, e indeterminable el equivalente de epoxi.
5. La proporción de resina epoxi puede representar un 80% en peso de la materia sólida.

- El monofenol puede ser el propio fenol, un cresol o un xilenol. Su proporción en el barniz ha de ser al menos suficiente para el bloqueo de los grupos isocianato presentes en la molécula de poliésterimida. El fenol sirve, igualmente, para regular la reacción de poliadición entre los grupos isocianato e hidroxil a temperatura elevada. En una tercera función, el fenol sirve para llevar la viscosidad del barniz al valor deseado para la aplicación sobre el alambre.
15. El fenol sirve, igualmente, para regular la reacción de poliadición entre los grupos isocianato e hidroxil a temperatura elevada. En una tercera función, el fenol sirve para llevar la viscosidad del barniz al valor deseado para la aplicación sobre el alambre.
- 20.

- Si el fenol es empleado en la cantidad justa para bloquear los grupos isocianato, el disolvente ha de contener un disolvente orgánico para mantener en solución la poliésterimida y la resina epoxi, a fin de formar una buena capa sobre el alambre. Tal disolvente puede ser un hidrocarburo, como benceno tolueno y xileno, el disolvente conocido como Solvesso (destilado de petróleo hidrogenado que contiene aromáticos ligeros de densidades comprendidas entre 0,797
- 25.

- y 0.937), o el disolvente nafta; los ésteres de ácidos carboxílicos, como el acetato de etilo, el acetato de butilo, el gliceroacetato de metilo o de etilo; las cetonas, como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, o incluso la di-
5. metilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona y similares. Este disolvente también sirve para el ajuste de la viscosidad.

- Es sabido que los uretanos se forman por reacción de los isocianatos con los alcoholes, y que se rompen para
10. volver a dar los constituyentes de partida (Vieweg-Hoechtlen, "Polyurethane", Hanser, Munich, 1966 9.11). Existe un equilibrio térmico entre el uretano y los constituyentes de partida:



- y que los poliuretanos son sensiblemente más estables con
15. grupos hidroxilo secundarios que con los primarios.

- Ahora se ha encontrado que los grupos uretano de los compuestos mencionados se rompen fácilmente en las condiciones en que se efectúa la adhesión (180°C aproximadamente), para dar compuestos sensiblemente más estables con los
20. hidroxilos secundarios de la resina epoxi, que contribuyen, así, a la buena estabilidad térmica de la capa de barniz.

- Son igualmente posibles reticulaciones estables entre los grupos isocianato terminales bloqueados y los hidroxilos secundarios de la resina epoxi. Existe, finalmente, la posibilidad de una reacción entre los grupos isocianato terminales con los grupos epoxi terminales, muy poco
25. numerosos.

Por la aplicación del barniz sobre el alambre se obtiene capas particularmente convenientes, que pueden ser secadas fácilmente, por ejemplo en un horno, formando un revestimiento unido, flexible, no adherente a la temperatura ambiente y que se adhiere sólidamente a la capa de fondo aislante; la resina se encuentra en el estado B. La capa superficial es secada convenientemente a una temperatura más baja que la capa de fondo. Gracias a estas propiedades, el alambre barnizado se transporta fácilmente, puede conservarse tanto tiempo como sea necesario y ser bobinado muy fácilmente; el barniz en sí, también se conserva a la temperatura ordinaria durante un tiempo prácticamente ilimitado.

Las espiras de alambre juntas, formadas por bobinado pueden ser adheridas entre sí por calentamiento, y el barniz es endurecido simultánea o posteriormente. De hecho, la capa de barniz se reblandece, según su composición, a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C, generalmente por encima de 150°C, las espiras se pegan entre sí bajo una débil presión.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla, salvo indicación en contra, las partes y proporciones están mencionadas en peso.

EJEMPLO 1.

Se introduce en el orden siguiente, 800 partes de cresol, 4 partes de acetato de plomo trihidratado, 262,5 partes de trietilenglicol, 130,5 partes de tris-(hidroxietil)-isocianurato, 112,5 partes de glicocola y 288 partes de anhídrido trimelítico, en un reactor provisto de agitador y

- de refrigerante descendente. Se calienta agitando hasta al canzar 200°C en unas 4 horas. Se ajusta la temperatura de forma que el destilado esté formado sobre todo por agua con un poco de cresol. La reacción queda terminada al cabo de
5. 8 horas a 200-210°C. Se deja enfriar y se obtiene unas 1450 partes de una solución cresólica que contiene una esterimida. Se añade 600 partes de xileno y 300 partes de glicolacetato de metilo, se calienta hasta 85°C bajo agitación y se separa, por destilación bajo presión ligeramente reducida, 2 a 5% de fracciones volátiles, principalmente agua.
10. Después de eliminar el agua se añade, agitando, 250 partes de p,p'-difenilmetano-diisocianato y se cierra el reactor. La reacción exotérmica que se produce hace subir la temperatura hasta unos 100°C y se deja proseguir a esta temperatura durante 30 minutos. Se diluye primero con 350 partes de cresol deshidratado, se lleva la mezcla a la viscosidad deseada, por ejemplo 100 cPoise para el barnizado mediante fieltro, utilizando una mezcla de 55 partes de cresol, 30 partes de xileno y 15 partes de glicolacetato de metilo, y se filtra.
- 20.

Se mezcla el producto de la reacción anterior con la resina Epikote 52-L-32 a fin de tener una parte de resina sólida por cada parte de producto sólido de la fracción anterior.

25. EJEMPLO 2.

Se mezcla el producto de la primera parte del ejemplo anterior con resina Epikote 55-L-32 en la proporción de 1 : 4, calculada sobre los productos sólidos.

EJEMPLO 3.

Se opera como en la primera parte del ejemplo 1, utilizando 300 partes de trietilenglicol y 261 partes de tris-(hidroxietil)-isocianurato.

5. En otro reactor similar se introduce 300 partes de cresol, 192 partes de anhídrido trimelítico y 37,5 partes de glicocola. Se calienta agitando para alcanzar los 210°C en unas 4 horas y se deja continuar a esta temperatura hasta el final de la destilación del agua de reacción, lo que requiere unas 5 horas. Luego se añade agitando 700 partes de cresol anhidro, 1000 partes de Solvesso 100 y 750 partes de p,p'-difenilmetano diisocianato. Se calienta a 160-170°C y se vigila el desprendimiento de gas carbónico con ayuda de un contador de gas unido a la salida del refrigerante. Al
10. cabo de 3 a 4 horas termina este desprendimiento de gas y se deja enfriar.

15. Se reúne las dos preparaciones y se calienta agitando a 130-150°C, dejando reaccionar a esta temperatura hasta que se obtiene una solución clara; después se enfría hasta menos de 50°C.

20. Finalmente se añade 10 000 partes de Epikote 55-L-32 y 1000 partes de dimetilformamida, se agita bien y se filtra.

EJEMPLO 4.

25. Se opera como en la primera parte del ejemplo 1, utilizando esta vez 300 partes de trietilenglicol y 44 partes de tris-(hidroxietil)-isocianurato. Después de la adición del p,p'-difenilmetano diisocianurato, se deja reaccio

nar durante unos 30 minutos a unos  $140^{\circ}\text{C}$ , hasta que se registra un aumento de la viscosidad hasta 5000 a 6000 cPoi-se ( $20^{\circ}\text{C}$ ). Inmediatamente antes de la filtración aún se introduce 1400 partes de Epikote 55-L-32.

5. Los barnices obtenidos son aplicados sobre alambres de cobre de 0,40 mm de diámetro: En una primera capa de barniz de esterimida se obtiene un aumento de diámetro de 37 micrometros, y con una segunda capa, constituida por el barniz adhesivo, se obtiene otro aumento de diámetro de 18 más menos 3 micrometros. Las condiciones del tratamiento térmico han de ser ajustadas para permitir secar la capa de barniz adhesivo sin endurecerla; por ejemplo, la temperatura del horno con una velocidad de paso de 35 m/min y una longitud de horno de 2,50 m, es de unos  $300^{\circ}\text{C}$ .
10. El alambre barnizado es bobinado y adherido. Para el barniz del ejemplo 1 se utiliza 30 minutos a 170 más menos  $10^{\circ}\text{C}$ .
15. La tabla I da una comparación de los valores de poder adhesivo y de resistencia térmica a temperatura elevada, de los barnices adhesivos conocidos y de barnices obtenidos de acuerdo con la invención.
- 20.

T A B L A 1

	Tratamiento térmico: 30 min/180°C				Tratamiento térmico, 2 h/180°C				
	Poder adhesivo (N)		Duración de resistencia, fuerza l N (min.)		Poder adhesivo (N)		Duración de resistencia, fuerza l N (min)		
	20°C	160°C	200°C	160°C	200°C	160°C	200°C	200°C	
Poliivinilbutiral	60	1	<1	<1	<1	68	2	<1	<1
Epikote 53-L-32 o 55-L-32	70	3	<1	<1	<1	65	3	<1	<1
Ejemplo 1	90	4	3	>300	>300	90	6	5	>300
Ejemplo 2	95	3	2	>300	>300	86	6	4	>300
Ejemplo 3	100	5	3-4	>300	>300	92	9	7	>300
Ejemplo 4	90	3	2	>300	>300	76	5	4	>300
Barniz SIB 757 (1)	100(2)	4(2)	3(2)	>300(2)	>300(2)	95(3)	5(3)	4(3)	>300(3)

NOTAS.- (1) Se trata de un barniz de impregnación a base de esterimida, destinado al empleo en aparatos de clase F.

(2) Medido sobre bobinado (sin capa adhesiva), impregnado de manera que después del secado descrito para la capa de impregnación, el espesor de esta última sea tan grande como el de las capas adhesivas formadas sobre los alambres barnizados.

(3) Igual que para (2) pero con un tratamiento de endurecimiento de 2 horas a 180°C.

T A B L A

	Tratamiento térmico: 30 min/180°C			
	Poder adhesivo (N)			Duración sistencia 1 N
	20°C	160°C	200°C	160°C
Polivinilbutiral	60	1	<1	<1
Epikote 53-L-32 o 55-L-32	70	3	<1	<1
Ejemplo 1	90	4	3	>300
Ejemplo 2	95	3	2	>300
Ejemplo 3	100	5	3-4	>300
Ejemplo 4	90	3	2	>300
Barniz SIB 757 (1)	100(2)	4(2)	3(2)	>300(2)

NOTAS.- (1) Se trata de un barniz de  
en aparatos de clase F.

(2) Medido sobre bobinado (si  
secado descrito para la c  
grande como el de las cap

(3) Igual que para (2) pero c

T A B L A 1

30 min/180°C		Tratamiento térmico, 2 h/180°C				
Duración de resistencia, fuerza 1 N (min.)		Poder adhesivo (N)			Duración de resistencia, fuerza 1 N (min.)	
200°C	160°C	200°C	20°C	160°C	200°C	200°C
<1	<1	<1	68	2	<1	<1
<1	<1	<1	65	3	<1	<1
3	>300	>300	90	6	5	>300
2	>300	>300	86	6	4	>300
3-4	>300	>300	92	9	7	>300
2	>300	>300	76	5	4	>300
3 <sup>(2)</sup>	>300 <sup>(2)</sup>	>300 <sup>(2)</sup>	95 <sup>(3)</sup>	5 <sup>(3)</sup>	4 <sup>(3)</sup>	>300 <sup>(3)</sup>

de un barniz de impregnación a base de esterimida, destinado al empleo de bobinas de clase F.

de un bobinado (sin capa adhesiva), impregnado de manera que después del escrito para la capa de impregnación, el espesor de esta última sea tan como el de las capas adhesivas formadas sobre los alambres barnizados.

de para (2) pero con un tratamiento de endurecimiento de 2 horas a 180°C.

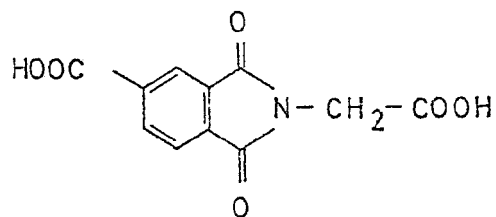
N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

1. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de alambres aislados eléctricamente, caracterizados esencialmente por el hecho de hacer reaccionar un poliuretano-esterimida con grupos isocianato terminales bloqueados por un monofenol, y simultáneamente grupos hidroxilo libres, con una resina epoxi esencialmente lineal y que comprende grupos hidroxilo secundarios, de un peso molecular superior a 30 000, cuya composición permite al barniz alcanzar por secado un estado B estable a la conservación, producido por la reacción parcial de los grupos isocianato presentes o que aparecen por rotura de los grupos feniluretano, con grupos hidroxilo secundarios de la resina epoxi, de tal suerte que la asociación molecular de peso elevado, formada de esta manera presenta, ya sobre el alambre, propiedades viscoelásticas tales como el barniz puede soportar los ensayos eléctricos y mecánicos correspondientes a las normas de los alambres metálicos, en particular el ensayo de bobinado, al tiempo que permite el reblandecimiento de la capa de barniz por una aportación de calor ulterior y la adherencia de los alambres entre sí por efecto de una nueva reacción intramolecular o intermolecular, que conduce a una asociación molecular reticulada con el estado C, dando una combinación

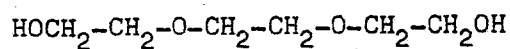
adhesiva, estable a todas las temperaturas de funcionamiento y a los sobrecalentamientos.

2. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de alambres aislados eléctricamente, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados esencialmente por el hecho de que la reacción es efectuada entre, por una parte, una combinación de constituyentes A y B, el primero de los cuales es una esterimida que contiene grupos hidroxilo y está formada por un ácido dicarboxílico de fórmula:
- 5.
- 10.



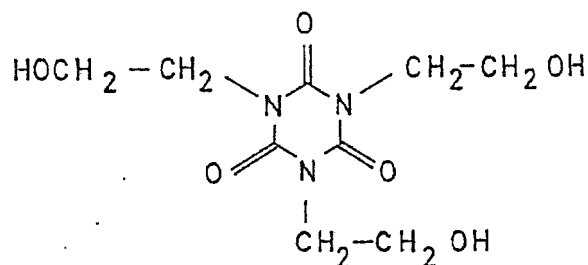
(a)

y por polialcoholes de fórmulas:



(b<sub>1</sub>)

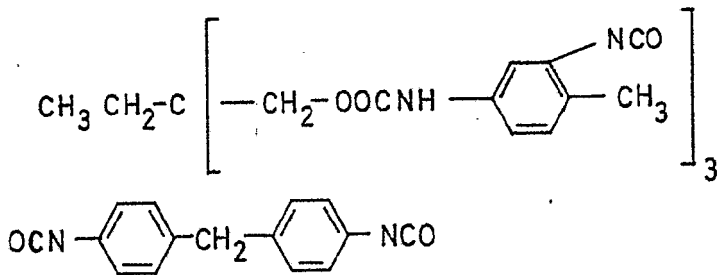
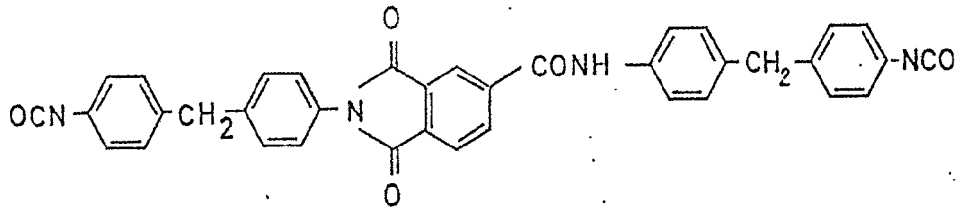
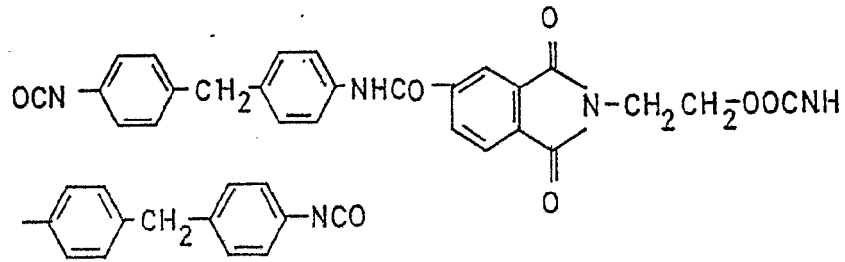
y



(b<sub>2</sub>)

en las relaciones molares a : (b<sub>1</sub> - B<sub>2</sub>) igual a 1 : 1,2 hasta 1 : 2, y b<sub>1</sub> : b<sub>2</sub> igual a 1 : 1 hasta 10 : 1, siendo

B un compuesto polifuncional que contiene grupos isocianato de fórmula:



- o combinaciones de estos compuestos en los que la relación entre los grupos hidroxilo a los grupos isocianato está comprendida entre 1 : 1 y 1 : 1,5; por otra parte, una resina epoxi esencialmente lineal, que contiene grupos hidroxilo secundarios y peso molecular mayor que 30 000, y finalmente un monofenol que bloquea los grupos isocianato que queda en la poliesterimida, siendo el producto de reacción disuelto en un disolvente orgánico que puede ser el propio fenol.

10. 3. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de alambres aislados eléctricamente, de acuerdo con una cualquie

ra de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados esencialmente por el hecho de que la resina epoxi de peso molecular elevado, está constituida por un producto de condensación correspondiente del bisfenol A y la epiclorhidrina.

5. 4. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de ~~alambres~~ alambres aislados eléctricamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados esencialmente por el hecho de que el monofenol es elegido de entre el grupo que comprende el propio fenol, un cresol y un xilenol.
10. 5. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de alambres aislados eléctricamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados esencialmente por el hecho de utilizar como disolvente una mezcla que comprende un fenol y un hidrocarburo, un éster carboxílico o una cetona, o una mezcla que comprende el fenol y la dimetilformamida, la dimetilacetamida o la N-metilpirrolidona.
15. 6. Perfeccionamientos en la fabricación de barnices adhesivos termoendurentes, para el revestimiento de alambres aislados eléctricamente.
- 20.

La presente memoria consta de diecisiete hojas.

Barcelona, 25 de marzo de 1976

Angel HERNÁNDEZ LOPEZ

p.a.

