

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	11	NUMERO	75063	AI
	21	FECHA DE PRESENTACION	27 JUL 1975	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	21	NUMERO			
		P 25 37 207.0	21 de agosto de 1.975		Rep. Federal Alemana.

37	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	35	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B // H21B		

34	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE BARNIZ PARA ALAMBRE.

31	SOLICITANTE (S)
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

32	INVENTOR (ES)
	Dr. JENOE KOVACS., Dr. MATTHIAS MARX., Dr. WOLFGANG FABIAN., Dr. HERBERT SPOOR., Dr. HANS JUNG

33	TITULAR (ES)

34	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de barniz para alambre a base de sustancias de partida formadoras de poliuretano.

5 Es sabido que los recubrimientos a base de poliuretanos son ventajosos para aislar conductores de electricidad: se obtiene una buena resistencia a la humedad y al envejecimiento, y los recubrimientos son, sobre todo, soldables.

10 Tales recubrimientos de poliuretano se preparan usualmente aplicando una solución de barniz que contiene una mezcla de poliéster conteniendo grupos hidroxilo y un poliisocianato encapsulado sobre el alambre a recubrir, y esmaltando luego el barniz, librándose el poliisocianato que reticula el poliéster. Este procedimiento
15 tiene la desventaja de que durante la obtención y aplicación del barniz es preciso trabajar con grandes cantidades de disolvente orgánico, y de que durante el esmaltado se emiten los disolventes al aire ambiental,
20 de manera que constituyen un problema del medio ambiente.

En la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 729 201 se describen dispersiones acuosas de polvos de poliuretano conteniendo grupos salinos. Tales dispersiones contienen poliuretanos terminados, habiénd-

dose realizado la reacción entre las sustancias de partida dando los poliuretanos antes de la dispersión en agua. No son apropiadas para el aislamiento de conductores eléctricos: en caso de tratarse de poliuretanos reticulados no se pueden aplicar uniformemente sobre alambre; en caso de tratarse de poliuretano lineales sin reticular, si bien se pueden aplicar sobre alambre, pero los recubrimientos son inapropiados como aislamiento eléctrico, ya que son demasiado blandos, poseen un margen de plastificación demasiado bajo y una resistencia térmica demasiado baja.

La invención tuvo por cometido desarrollar barnices para alambre a base de poliuretano que se pueden aplicar a partir de una dispersión acuosa y que dan recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Se ha encontrado ahora que cumplen estos requisitos las dispersiones acuosas que contienen:

A) un 40 a 80 por ciento en peso de agua,

B) un 60 a 20 por ciento en peso de una mezcla a partir de

(a) un 70 a 10 por ciento en peso de un poliéster o poliéter con un índice de hidroxilo por encima de 20 y

(b) un 30 a 90 por ciento en peso de por lo menos un poliisocianato encapsulado, estando la mezcla

dispersada en forma de partículas con un diámetro medio de entre 0,05 y 2 μm en agua,

- C) un 0,1 a 15 por ciento en peso de un agente auxiliar de dispersión y
- 5 D) un 0 a 40 por ciento en peso de otros aditivos.

Un procedimiento preferido para la obtención de tales dispersiones consiste en mezclar una solución al 10 a 80 % en peso del componente B en un disolvente orgánico inerte con una solución del agente auxiliar de dispersión C en agua, formándose una emulsión, someter dicha emulsión a un esfuerzo de cizallamiento y destilar al mismo tiempo el disolvente orgánico o bien un azeotropo de disolvente orgánico y agua.

Otro procedimiento preferido consiste en

- 15 1. preparar una solución del componente B, así como en caso dado del agente auxiliar de dispersión C y aditivos D en un disolvente orgánico inerte con un punto de congelación de entre +30 y -50°C,
- 2. solidificar esta solución mediante enfriamiento,
- 20 3. eliminar el disolvente bajo presión reducida por sublimación,
- 4. desmenuzar el producto sólido, exento de disolvente mecánicamente y
- 5. dispersar el polvo obtenido, en caso dado junto con

aditivos, en agua.

Como componentes de partida para la obtención de las dispersiones objeto de la invención se utilizan mezclas a partir de poliésteres o poliéteres conteniendo grupos hidroxilo y poliisocianatos encapsulados. Estas son las sustancias de partida usuales para la obtención de poliuretanos. Para detalles acerca de las sustancias, la obtención o las propiedades véase el capítulo "Poliuretanos" en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", tomo XIV/2 (1963), páginas 77 a 98.

Poliésteres preferidos son: los productos de reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como el ácido adípico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico o el ácido azelaico, o bien sus derivados con, preferentemente, dioles alifáticos, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el neopentilglicol, empleándose como reticulante preferentemente alcoholes superiores, tales como el trimetilolpropano, la glicerina, el trimetilolbenceno o el trishidroxietilisocianurato. Como poliéteres entran en consideración p.ej.: el polietilenglicol, el polipropilenglicol o el politetrahidrofurano.

Los índices de hidroxilo de los poliésteres o poliéteres son mayores que 20, preferentemente estarán comprendidas entre 25 y 400, especialmente entre 60 y 300. Tienen un peso molecular de, preferentemente, entre 500 y 5000, especialmente 1000 a 2000.

El otro componente son poliisocianatos encapsulados, preferentemente a base de poliisocianatos aromáticos con un contenido en isocianato de entre 5 y 30 %. Como poliisocianatos entran en consideración: hexametilenoisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, toluendiisocianato, isoforondiisocianato, naftalendiisocianato, así como productos más condensados, tales como el producto de trimerización de toluendiisocianato o el producto de reacción a partir de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluendiisocianato. Como agentes de encapsulamiento se pueden utilizar, entre otros, lactamas, tales como ϵ -caprolactama, fenoles, cresoles, ésteres de ácido maléico, ésteres malónicos, glicoles, imidazoles o ftalimidas.

La relación ponderal entre poliéster o bien poliéter y poliisocianato encapsulado está comprendida entre 10:90 y 70:30, preferentemente entre 20:80 y 60:40.

Las dispersiones acuosas según la invención contienen 0,1 a 15 por ciento en peso de agentes auxiliares de dispersión usuales, preferentemente compuestos orgánicos de elevado peso molecular, solubles en agua con grupos polares, tales como p.ej. polivinilpirrolidona, copolimerizados y vinilpropionato y vinilpirrolidona, ácido poliacrílico, copolimerizados parcialmente saponificados a partir de ésteres acrílicos y acrilonitrilo, alcohol polivinílico, éter de celulosa, gelatinas o mezclas de estas sustancias.

Además se pueden utilizar los aditivos D usuales tales como cargas, agentes de igualación, espesantes, agentes de neutralización, agentes antitixótopos en cantidades de hasta un 40 por ciento en peso. A estos pertenecen
5 sustancias que aumentan la elasticidad y dureza de los recubrimientos terminados, tales como p.ej. poliamidas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, resinas melamínicas y polivinilformales, que se emplearán preferentemente en cantidades de entre 2 y 30 por ciento en peso.
10 Son especialmente apropiados las poliamidas alifáticas, así como los copolimerizados acrílicos, tales como p.ej. un copolimerizado a partir de éster acrílico, acrilonitrilo y ácido acrílico.

Estos aditivos se pueden adicionar ya a las soluciones
15 de partida o a las dispersiones terminadas.

En un procedimiento preferido se disuelven los componentes de partida en un disolvente orgánico, inerte, de manera que se forma una solución al 10 a 80, preferentemente 20 a 60 por ciento en peso. El disolvente utilizado
20 deberá presentar, preferentemente, un punto de ebullición por debajo de 150°C, especialmente por debajo de 105°C. Se prestan por ejemplo el tetrahidrofurano, el dioxano, la acetona, el cloruro metilénico, además, los xilenos, el benceno, el tolueno o el etilglicolacetato.

25 Esta solución se mezcla ahora con una solución del agente

auxiliar de dispersión C en agua. Como agente auxiliar
de dispersión se presta en este caso especialmente los
alcoholes polivinílicos con un contenido restante en
acetato menor que el 35 por ciento en mol, preferente-
5 mente entre 5 y 30 % en mol. La cantidad del disolvente
se elige de tal forma que el barniz para alambre termina-
do contenga un 0,1 a 15, preferentemente un 0,3 a 3 % en
peso.

Al mezclar las dos soluciones se forma una emulsión, de-
10 pendiendo de las proporciones cuantitativas elegidas cual
de las soluciones constituye la fase coherente y cual la
dispersa. La emulsión se somete a un movimiento de
cizallamiento. Esto se realiza, convenientemente, agi-
tando intensivamente, siendo preciso que la velocidad
15 rotatoria del agitador esté comprendida entre 50 y 500
m/min, preferentemente entre 100 y 400 m/min. Simultá-
neamente se destila el disolvente orgánico o bien un
azeotropo de disolvente y agua. Para ello se calienta la
emulsión convenientemente a una temperatura por encima
20 del punto de ebullición del disolvente o bien del azeo-
tropo. Sin embargo, es asimismo posible eliminar el di-
solvente aplicando una depresión. Es importante que la
emulsión esté sometida a intensivos esfuerzos de cizalla-
miento durante la destilación puesto que es la única
25 forma de obtener una dispersión de partículas lo sufi-
cientemente finas. El tamaño de grano máximo deberá

ascender a menos de 5 μm ; el diámetro medio estará comprendido entre 0,05 y 2 μm , preferentemente entre 0,1 y 1 μm .

En el segundo procedimiento de obtención preferido se prepara primero también una solución de la mezcla a partir de poliéster o bien poliéter y del poliisocianato encapsulado en un disolvente orgánico. El disolvente deberá tener un punto de congelación de entre +30 y -50°C. Entran en consideración por ejemplo los xilenos, el ácido acético, el ciclohexano, el bromuro etilénico, el neopentilalcohol o el terc.-butanol; se prefiere el dioxano. Además de los componentes de reacción para la formación de poliuretano se puede adicionar en este estado ya los dispersantes y aditivos total o parcialmente. El contenido sólido de la solución ascenderá, ventajosamente, también a 10 a 80, especialmente 20 a 60 por ciento en peso.

La solución se enfría a una temperatura por debajo de su punto de congelación, por lo que se solidifica. Esto se puede llevar a cabo en forma discontinua; sin embargo, trabajando a escala industrial se prefiere un método continuo, aplicándose la solución p.ej. sobre una cinta sinfin donde se enfría y se solidifica y desprendiendo el producto solidificado finalmente de la cinta. El producto solidificado se libera, luego, bajo

presión reducida del disolvente. La presión se ajusta de tal forma que sea menor a la presión de vapor del disolvente al punto de congelación. Preferentemente deberá ser 3 a 10 Torr menor que la presión de vapor del disolvente al punto Tripel. En el producto seco se ajusta por si solo una temperatura que está por debajo del punto de congelación. El disolvente se puede sublimar de la mezcla solidificada también haciendo pasar una corriente de gas, p.ej. aire o nitrógeno, por la superficie de la fase sólida, ajustando la corriente de gas convenientemente a una temperatura que corresponda al punto de congelación de la solución o que sea un poco más elevada. También este paso procesual puede realizarse en continuo cuando se trabaja en una torre de vacío con varios platos que giran alrededor de un eje longitudinal, transportándose el producto seco lentamente al próximo plato subyacente. El disolvente se puede condensar y reciclar.

El producto secado se obtiene en forma de agregados sueltos, espumosos que ya al tocarlos ligeramente, y sobre todo cuando se trituran o se frotan, se descomponen en polvo suelto con un tamaño de partícula medio de entre 5 y 200 μm . Este polvo se puede desmenuzar aún más por molienda. Preferentemente se dispersa el polvo - en caso dado conjuntamente con los aditivos - en agua, empleándose 40 a 80 partes en peso de agua por cada 20 a 60 partes en peso de polvo. El polvo se puede des-

menuzar ulteriormente en la fase acuosa, por ejemplo mediante molinos de dispersión, de manera que se forma una dispersión en la cual las partículas poseen un diámetro medio de entre 0,05 y 2 μm , preferentemente entre 0,1 y 1 μm , teniendo más del 99 % de las partículas un diámetro menor que 1 μm .

Junto con estos métodos de obtención preferidos, la dispersión de la invención se puede preparar también moliendo las sustancias de partida sólidas en seco, dispersándolas en agua, y moliéndolas, a continuación, en mojado. Es asimismo posible disolver las sustancias de partida en disolventes apropiados, precipitarlas mediante adición de diluyentes, lavarlas y dispersarlas, luego, en agua. Los procedimientos preferidos son tan favorables puesto que permiten obtener en forma simple la finura de grano deseada que es necesaria para la obtención de recubrimientos uniformes y lisos.

Las dispersiones acuosas de barniz para alambre objeto de la invención se emplean para recubrir conductores eléctricos.

En caso dado se pueden diluir con agua para lograr una concentración óptima. Para la obtención de los recubrimientos se aplican las dispersiones con las máquinas de barnizado usuales, y se esmaltan a temperaturas de estufa de entre 250 y 500°C, preferentemente entre 350 y 450°C.

Durante este proceso se separa el agente de encapsulamiento, por lo que el poliisocianato se libera y puede reticular, por reacción con los grupos hidroxilo, los poliésteres o bien poliéteres.

5

Ejemplo 1

En un matr az agitador con columna de fraccionamiento se disuelven 375 partes de un poli ester a partir de ácido ad ipico, butanodiol-1,4 y trimetilolpropano con un número de hidroxilo de 165, así como 480 partes de un isocianato encapsulado con fenol a partir de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluendiisocianato (con un contenido en isocianato de un 13,4 %), en 750 partes de tetrahidrofurano. La solución se mezcla con 45 partes de etilglicolacetato como agente de igualación, así como 10 684 partes de una solución acuosa al 5 % de un alcohol polivinílico con una viscosidad de 5 cP (en solución acuosa al 2 %), un índice de hidroxilo de 653 y un contenido restante en acetato de un 27 % y otras 240 partes de agua bajo agitación intensiva (velocidad de agitación 15 450 rev/min). Se forma una emulsión. La temperatura en el interior del matr az se aumenta dentro de 3 horas a 99 C. Se destilan en total 800 partes de líquido. La dispersión se enfría, a continuación, y luego se mezcla con 20 170 partes de una dispersión al 50 % de una poliamida a partir de 39 % de hexametilendiamin-adipato, 33 % de caprolactama, 24 % de 4,4'-diaminodiclohexilmetano. Con 25

la dispersión se recubre alambre de cobre de 0,8 mm a 380°C con una velocidad de barnizado de 8 a 14 m/min. Las propiedades de los alambres barnizados son las siguientes:

5	aumento de diámetro:	50 - 60 μ m
	resistencia al choque térmico (norma DIN 46 453) :	185°C
	tiempo de soldadura a 375°C (norma DIN 46 416) :	2 - 3 seg.
10	punto de reblandecimiento (norma DIN 53 180) :	150 - 210°C
	dureza de lápiz (norma DIN 46 453) :	1 h - 2 h

Ejemplo 2

15 100 partes de un poliéster a partir de anhídrido de ácido ftálico y trimetilolpropano con un índice de hidroxilo de 265, así como 207 partes del poliisocianato según el ejemplo 1 se disuelven en 307 partes de cloruro metilénico. A continuación, la solución se mezcla bajo agitación intensiva con 21 partes de etilglicolacetato y 307 partes de una solución acuosa al 5 % del dispersante según el ejemplo 1. Luego se aumenta la temperatura en el curso de 2 horas a 85°C, por lo que se evaporan 310 partes de disolvente. Ahora se enfría la dispersión y se desespuma durante la noche. Con esta dispersión se recubren alambres como en el ejemplo 1. Tienen las siguientes propiedades:

20

25

	aumento de diámetro	:	50 - 60 μ m
	punto de reblandecimiento	:	225°C
	resistencia al choque térmico	:	130°C
	tiempo de soldadura a 375°C	:	3 - 4 seg.
5	dureza de lápiz	:	7 h

Ejemplo 3

233,6 g de un poliéster (preparado a partir de anhídrido de ácido ftálico y trimetilolpropano en la relación ponderal de aprox. 1:1) con un número de hidroxilo de 140, se disuelven junto con 166,4 g de un poliisocianato encapsulado (producto de reacción a partir de trimetilolpropano y 3 moles de toluendisocianato, encapsulado con fenol) en 600 g de dioxano. La solución se vierte en un recipiente metálico y se enfría con una mezcla de hielo seco/acetona hasta que forme hielo. A continuación, se enfría la mezcla por congelación durante 12 horas a una presión por debajo de 1 Torr sin que se funda el dioxano. Para eliminar los restos de dioxano se sube la temperatura durante 4 horas a 50°C. Se forma una espuma suelta que se pulveriza en un molino de laboratorio corriente. Para preparar una dispersión se dispersan 350 g de polvo junto con 10,5 g de un copolimerizado a partir de vinilpirrolidona y vinilpropionato y 8,75 g de alcohol polivinílico en 650 g de agua, y se muelen luego con un molino de laboratorio con un caudal de 30 l por hora. Con la dispersión tixótropa formada se barnizan, después de adicionarle 3,5 g de

trietanolamina, unos alambres de cobre de 1 mm en una máquina de barnizado para alambre horizontal, con una velocidad de barnizado de 6 a 12 m por minuto. Los recubrimientos formados tienen las siguientes propiedades:

5	tiempo de soldadura a 375° (norma DIN 46 416) :	1 a 2 seg.
	resistencia al choque térmico (norma DIN 46 453) :	130°C
10	punto de reblandecimiento (norma DIN 46 453) :	210 - 230°C
	dureza de lápiz (norma DIN 46 453) :	1 - 2 h
	voltaje de ruptura (norma DIN 53 481) :	100 - 150 V/μm

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5
10
15
1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de barniz para alambre, caracterizado porque comprende las siguientes etapas: 1) se prepara una solución constituida por (a) un 70 a 10 % en peso de un poliéster o poliéter con un índice de hidroxilo por encima de 20 y, (b) un 30 a 90 por ciento en peso de por lo menos un poliisocianato encapsulado, estando la mezcla dispersada en forma de partículas con un diámetro medio de entre 0,05 y 2 μ m en agua, así como, en caso dado, un agente auxiliar de dispersión y otros aditivos, en un disolvente orgánico con un punto de congelación de entre + 30 y -50°C; 2) se solidifica esta solución mediante enfriamiento; 3) se elimina el disolvente bajo presión reducida por sublimación; 4) se desmenuza el producto sólido, exento de disolvente mecánicamente y; 5) se dispersa el polvo obtenido, en caso dado junto con aditivos, en agua.

20
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, se somete la emulsión obtenida de la etapa 2 a un movimiento de cizallamiento y se destila al mismo tiempo el disolvente orgánico o bien un azeotropo a partir del disolvente orgánico y agua.

25
3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplea un disolvente orgánico con un punto de ebullición por debajo de 150°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el movimiento de cizallamiento se realiza agitando la emulsión con una velocidad rotatoria del agitador de entre 50 y 500, preferentemente entre 100 y 400 m/min.

30
5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

terizado porque los componentes se utilizan en las siguientes cantidades: A) un 40 a 80 por ciento en peso de agua; B) un 60 a 20 por ciento en peso de una mezcla a partir de: (a) un 70 a 10 por ciento en peso de un poliéster o poliéter con un índice de hidroxilo por encima de 20 y (b) un 30 a 90 por ciento en peso de por lo menos un poliisocianato encapsulado, estando la mezcla dispersada en forma de partículas con un diámetro medio entre 0,05 y 2 μ m en agua; C) un 0,1 a 15 por ciento en peso de un agente auxiliar de dispersión; y D) un 0 a 40 por ciento en peso de otros aditivos.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente B representa a) un poliéster a partir de un ácido dicarboxílico alifático o aromático, un diol alifático y en caso dado un alcohol trivalente, con un índice de hidroxilo de entre 25 y 40 y un peso molecular de entre 500 y 5000.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente B representa a) un poliéter alifático con un índice de hidroxilo de entre 25 y 400.

8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente B representa b) un poliisocianato aromático, con un contenido en isocianato de entre 5 y 30%, y que está encapsulado con una lactama, un fenol, un glicol, un éster dicarboxílico, un imidazol o una ftalimida.

9.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente C es un compuesto orgánico de elevado peso molecular, soluble en agua con grupos polares.

10.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el componente C es un alcohol polivinílico con un contenido en acetato restante de menos de 35, preferentemente entre 5 y 30 por ciento en mol.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque contienen como componente D un 2 a 30 por ciento en peso de una poliamida alifática o un copolimerizado acrílico.

10 12.- Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de barniz para alambre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 AGO. 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

BOHNER AGUILO Y BODER
C/ de Fomento L. Goya 10 Madrid

