



Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 21	NUMERO <b>457166</b>	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>24-3-77</b>	

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
12 A 2202/76, 22c.	25-3-76	AUSTRIA.-

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL K01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE REVESTIMIENTOS AISLANTES ALTAMENTE RESISTENTES AL CALOR SOBRE CONDUCTORES ELECTRICOS".

71 SOLICITANTE (S)
Dr. Kurt Herberts & CO, Gesellschaft mit beschränkter Haftung vorm. Otto Louis Herberts.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-5600 Wuppertal 2, Christbusch 25, REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

72 INVENTOR (ES)
Dr. Suresh Merchant, Diethard Winkler, Marita Bluhm.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
ELEUTERIO GONZALEZ VACAS.-

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos mediante recubrimiento de los conductores con catalizadores y en su caso soluciones, que contengan agentes de igualación, de resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas, endurecibles en caliente, de alcoholes polivalentes, ácidos carbónicos polivalentes con grupos carboxilos ligados en ciclos aromáticos en su caso también en mezclas con ácidos carbónicos alifáticos, y en su caso sus anhídridos y/o ésteres y compuestos que contengan grupos amínicos, y calentamiento de los conductores recubiertos a temperaturas de objetos superiores a los 200° C.
- Se conoce la fabricación de resinas de poliéster adecuadas para lacar conductores eléctricos, si se disuelven en disolventes orgánicos del tipo de los fenoles, cresoles y/o xilencoles. Los conductores eléctricos se aíslan por recubrirlos con una solución de las mencionadas resinas de poliéster y calentarlos a continuación a temperaturas de horno de aproximadamente 350° C o más, a cuya consecuencia se endurecen las resinas de poliéster. Las conocidas soluciones de barniz contienen por regla general los usuales aditivos de la técnica del barnizado y/o catalizadores de endurecimiento. Se emplean preferentemente las soluciones de barniz de aquellas resinas de poliéster, que contengan condensados ciclos de imidas de cinco eslabones (memorias de patente inglesas 939.377, 1 082.181, 1 067.541, 1 067.542 y 1 127.214, memoria de patente belga 663.429, memoria de patente francesa - - 1 391.834, memorias de patente de la DDR 30.838, memorias alemanas 1 494.454, 1 494.413, 1 937.310, 1 937.311, - - -
- 5.-  
10.-  
15.-  
20.-  
25.-  
30.-

1 966.084, 2 101.990 y 2 137.884.)

- Los disolventes del tipo de los fenoles, cresoles y/o xilenoles contienen grupos hidroxílicos fenólicos. Por razones fisiológicas estos disolventes no son en absoluto deseados, en algunos países su empleo se permite solamente bajo determinadas medidas de precaución. Por esto existe una fuerte necesidad de evitar la utilización de estos disolventes, a pesar de que los mismos sean baratos, fácilmente accesibles y disuelvan bien las resinas de éster que interesan. También se conoce el empleo de otros disolventes, por ejemplo N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metil-caprolactama y/o dimetilsulfona (memoria de patente inglesa 1 082.181). Pero también todos estos disolventes son fisiológicamente dudosos o difícilmente accesibles y por lo tanto caros y/o disuelven mal las resinas de éster, pudiéndose conseguir solamente soluciones de barniz de bajo porcentaje. Por esta razón la utilización de estos disolventes no ha alcanzado ninguna importancia práctica.
- Se conoce además la fabricación de revestimientos aislantes sobre conductores eléctricos por recubrimiento de los conductores con soluciones acuosas, conteniendo estas soluciones acuosas resinas de éster con grupos carboxilos neutralizadas con bases, sobre todo aminas (memorias alemanas 2 509.048, 2 439.385 y 2.439.386). La desventaja de este procedimiento o bien de estas soluciones acuosas consiste en que para la evaporación del agua en el proceso de secado al horno es necesaria mucha energía, en que hay que aportar mucha energía ajena al horno, en que la alta tensión superficial del agua produce dificultades técnicas de barnizado
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

y en que el índice de ácido de las resinas de éster que contengan grupos carboxilos debe ser muy alto, por ejemplo superior a 50, para lograr una solubilidad suficiente en el agua después de la neutralización. A consecuencia el porcentaje de las aminas empleadas para la neutralización debe ser alto, lo que origina problemas en cuanto al medio ambiente. Por los procesos de descomposición hidrolíticos es insatisfactoria la estabilidad de almacenamiento.

10.- El presente invento se basa en el planteamiento de la tarea de encontrar un procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes sobre conductores eléctricos, en el cual se puedan emplear soluciones de resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas en disolventes orgánicos, pero que fisiológicamente no ofrezcan dudas o por lo menos muchas menos dudas que los disolventes antes mencionados y utilizados hasta ahora.

15.- Se comprobó que esta tarea planteada puede resolverse sorprendentemente empleando disolventes que como tales son disolventes extraordinariamente malos para las resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas utilizadas normalmente, pero que se pueden conseguir soluciones para barnizar con un alto residuo de secado, cuando las resinas de éster presentan una relación determinada de grupos hidroxílicos y grupos carboxilos y un índice de ácido determinado y cuando los grupos carboxilos se hayan transformado de forma determinada con aminas.

25.- El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores

30.-

- eléctricos por recubrimiento de los conductores con catalizadores y en su caso soluciones, que contengan agentes de igualación, de resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas, endurecibles en caliente, de alcoholes polivalentes, ácidos carbónicos polivalentes con grupos carboxilos ligados en ciclos aromáticos, en su caso en mezclas -
- 5.- con ácidos carbónicos alifáticos y en su caso sus anhídridos y/o ésteres, y compuestos que contengan grupos aminicos, y calentamiento de los conductores recubiertos a temperaturas de objetos superiores a, los 200o C, caracterizado según la invención porque las resinas de éster presentan un índice de ácido de 10 a 50, siendo la relación de equivalencia de los grupos hidroxílicos con respecto a los grupos carboxilos en los productos de partida para la fabricación de las resinas de éster de 1,6 a 2,5, porque la solución contiene aminas alifáticas en una cantidad, que a cada grupo carboxilo libre de la resina de éster corresponden -
- 10.- 0,5 a 1,5 grupos amínicos y porque los disolventes se componen en una cantidad de por lo menos un 70 por cien en peso aproximadamente de mono- y/o dialquiléteres, conteniendo las partes alquílicas de uno a seis átomos de carbono, de mono- y/o dialcoandiolos con dos a cuatro átomos de carbono por parte.
- 15.-
- 20.-
- 25.- El objeto de la invención es además un barniz al fuego que contiene disolventes orgánicos y resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas, endurecibles en caliente, de alcoholes polivalentes, ácidos carbónicos polivalentes - con grupos carboxilos ligados en ciclos aromáticos, en su caso en mezclas con ácidos carbónicos alifáticos y en su caso sus anhídridos y/o ésteres, y compuestos que contengan -
- 30.-

- grupos amínicos, y calentamiento de los conductores recu-  
biertos a unas temperaturas de objetos superiores a 200° C,  
así como catalizadores y en su caso aditivos usuales en la  
técnica del barnizado y/o agentes de igualación, caracteri-  
zados porque las resinas de éster presentan un índice de --  
ácido de 10 a 50, siendo la relación de equivalencia de los  
grupos hidroxílicos con respecto a los grupos carboxilos --  
en los productos de partida para la fabricación de las resi-  
nas de éster de 1,6 a 2,5, porque la solución contiene ami-  
nas alifáticas en una cantidad que a cada grupo carboxilo  
libre de la resina de éster corresponden de 0,5 a 1,5 gru-  
pos amínicos y porque los disolventes se componen en una --  
cantidad de por lo menos 70 por cien en peso de mono-y/o --  
dialquiléteres, conteniendo las partes alquílicas de uno a  
seis átomos de carbono, de mono- y/o dialcandíolos con dos  
a cuatro átomos de carbono por parte. En el sentido arriba  
indicado los grupos carboxilos libres son aquellos que des-  
pués de la interrupción de la reacción de condensación se  
encuentran sin esterificar.
- Los grupos alquílicos de los mencionados grupos  
de mono- o dialquiléter pueden tener cadenas rectas o rami-  
ficadas y contienen preferentemente de uno a cuatro átomos  
de carbono. Las partes alquílicas de los dialcandíolos con-  
tienen con preferencia dos átomos de carbono cada una. En  
el caso de los disolventes empleados según la invención se  
trata por lo tanto preferentemente de mono- y/o dialquilé-  
ter de mono- y/o dietilenglicol. Unos ejemplos para tales  
disolventes utilizados según la invención son metilglicol  
(monoetilenglicolmonometiléter), etilglicol (monoetilengli-  
colmonoetiléter), propilglicol (monoetilenglicolmonopropi-

5.- léter), butilglicol (monoetilenglicolmonobutiléter), metildiglicol (dietilenglicolmonometiléter), etildiglicol (dietilenglicolmonometiléter), propildiglicol (dietilenglicolmonopropiléter), butildiglicol (dietilenglicolmonobutiléter), dietilenglicolmetiléter, butilglicol-tert.-butiléter, metildiglicol-tert.-butiléter, monopropilenglicol-1,3-monoetiléter, monopropilenglicol-1,3-monobutiléter.

10.- Los mono- y/o dialquiléteres de mono- y/o dialcoanolos empleados según la invención como disolventes son en sí disolventes extraordinariamente malos para las resinas de éster utilizadas. Es sorprendente que se consigan soluciones con una alta estabilidad de almacenamiento, sobre todo en lo referente a enturbiamientos, y un elevado residuo de secado, cuando se emplean resinas de éster con la relación arriba indicada entre los grupos hidroxílicos y los grupos carboxilos y el índice de ácido precipitado y cuando a estas soluciones se hayan añadido las cantidades antes de finidas de aminas determinadas. Las soluciones utilizadas según la invención son fisiológicamente prácticamente inofensivas, por lo menos notablemente más inofensivas que los disolventes empleados hasta la fecha en este sector técnico. Son fácilmente accesibles y a consecuencia baratas.

20.- Como ya se explicó los disolventes de las soluciones se componen según la invención de por lo menos un 70 por cien en peso aproximadamente de la cantidad total de los disolventes, de los disolventes arriba definidos. Esta cantidad es preferentemente del 80 por cien en peso aproximadamente, con especial preferencia del 90 por cien en peso aproximadamente. Conforme a la invención es naturalmente posible emplear solo los disolventes anteriormente definidos

30.-

como disolventes. Si adicionalmente se utilizan otros di  
solventes, debe tratarse según la tarea planteada de la  
presente invención de disolventes, que fisiológicamente  
tampoco ofrezcan dudas. Unos ejemplos pueden ser los al  
5.- coholes alifáticos con 1 a 8 átomos de carbono como eta-  
nol, butanol, isopropanol, glicol, alcohol de diacetona,  
ésteres conocidos como disolventes de barniz como etilace-  
tato, butilacetato, etilglicolacetato, cetonas conocidas  
como disolventes de barniz como butanón, ciclohexanón. Con-  
10.- venientemente se emplean aquellos disolventes adicionales,  
que se denominan también como co-disolventes, que no influ-  
yan negativamente en las características técnicas de barni-  
zado de las soluciones empleadas y que en su caso tengan -  
una influencia favorable sobre las propiedades técnicas de  
15.- barnizado, como la extensibilidad. Las soluciones utiliza-  
das según la invención son insensibles a las impurificacio-  
nes por pequeñas cantidades de agua.

El índice de ácido de las resinas de éster emplea-  
das según la invención es preferentemente de aproximadamen-  
20.- te 15 como mínimo, y con preferencia de más o menos 25 como  
máximo.

Como se explicó antes debe ser la relación de equi-  
valencia de los grupos hidroxílicos y los grupos carboxilos  
en los productos de partida de 1,6 a 2,5, en la fabricación  
de las resinas de éster empleadas según la invención. Prefe-  
25.- rentemente esta relación de equivalencia es por lo menos de  
1,8 aproximadamente. El límite superior se encuentra con pre-  
ferencia en 2,3.

Como grupos carboxilos utilizados para el cálculo  
30.- de la relación de equivalencia de los grupos hidroxílicos -

- y los grupos carboxilos según la definición precitada, se entiende solamente aquellos grupos carboxilos de los ácidos carbónicos (en su caso esterificados, es decir potenciales), que quedan aún disponibles para una reacción de esterificación con los alcoholes o una formación de amidas con las aminas para ello empleadas. La fabricación de las resinas de éster modificadas con amidas-imidas se realiza por lo tanto mediante la esterificación de los mencionados ácidos carbónicos polivalentes con alcoholes polivalentes.
- 5.-
- 10.- También es posible realizar la fabricación de ácidos carbónicos heterocíclicos a formar previamente, por ejemplo ácidos dicarbónicos de diimida, y la esterificación de estos ácidos dicarbónicos de diimida con los alcoholes, en una fase en un solo recipiente, ya que los grupos amínicos con los grupos carboxilos de posición orto o sus grupos de - - anhídrides, por ejemplo de ácido trimelítico o su anhídrido, reaccionan preferentemente bajo formación de ciclos de imidas de cinco eslabones, quedando para la esterificación con los alcoholes solamente aquellos grupos carboxilos del ácido carbónico empleado originalmente o su anhídrido, que no se transforman con grupos amínicos bajo formación de ciclos de imidas de cinco eslabones.
- 15.-
- 20.-

Algunos ejemplos para los ácidos carbónicos que se pueden utilizar para la fabricación de las resinas de éster, son el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, sus ésteres y anhídridos.

25.-

Como compuestos polivalentes para la formación de poliéster se entienden también aquellos ácidos carbónicos polivalentes, alcoholes o compuestos que contengan grupos amínicos, que contienen ciclos de imidas de cinco eslabones.

30.-

Constituyen unos ejemplos los ácidos carbónicos polivalentes, que se obtienen por transformación de por ejemplo anhídrido de ácido trimelítico con diaminas bajo formación de los así llamados ácidos dicarbónicos de imida.

5.- Los ácidos carbónicos polivalentes, que se esterifican con los alcoholes, pueden representar por lo tanto unas moléculas relativamente complicadas.

10.- Como aminas, que se puedan transformar con los grupos carboxilos disponibles para la reacción de esterificación bajo formación de compuestos de amidas ácidas, se emplean según el estado de la técnica compuestos alifáticos o aromáticos. Unos ejemplos son etanolamina, etilendiamina, aminometilpropano, p-aminobencilalcohol, 4,4'-diaminodifenilmetano, - éter y/o - sulfona.

15.- Las resinas de imida de éster pueden contener preferentemente un 5 por cien en peso de nitrógeno ligado en ciclos de imidas de cinco eslabones.

20.- Para la fabricación de las resinas de éster se emplean según la invención preferentemente aquellos ácidos carbónicos, alcoholes y/o compuestos conteniendo grupos amínicos, que sean por lo menos parcialmente polifuncionales, es decir, más que bifuncionales, para recibir en el secado al horno los productos reticulados en el alambre. El grado de reticulación corresponde a las resinas de éster modificadas con amidas y/o imidas, que se utilizan normalmente en este sector técnico.

25.- Según el estado de la técnica se prefiere que los mencionados ácidos carbónicos polifuncionales, alcoholes, y/o compuestos con grupos amínicos contengan preferentemente 3 ó 4, con especial preferencia 4 grupos carboxilos, hi

30.-

droxilicos y/o amínicos en la molécula.

- 5.- La transformación entre los ácidos carbónicos, alcoholes y compuestos conteniendo grupos amínicos bajo fabricación de las resinas de éster empleadas según la invención, termina cuando se alcanza el índice de ácido deseado. También es posible fabricar resinas de éster con un índice de ácido en principio bajo, para fabricar después mediante transformación de estas resinas de éster con ácidos carbónicos polivalentes, las resinas con el índice de ácido deseado.
- 10.-

Para la fabricación de resinas de éster de ácidos carbónicos y alcoholes y en su caso compuestos que contengan grupos amínicos, pueden utilizarse los catalizadores de esterificación usuales.

- 15.- Unos ejemplos son acetato de cinc, trióxido de antimonio, catalizadores de complejos amínicos de metal, como los compuestos de complejos descritos en la memoria alemana 1 519.372, litargirio, (II)-oxalato de estaño, titanatos, (II)-acetato de manganeso, (III)-acetato ceroso y otros.
- 20.-

- Las resinas de éster se enfrían después de la resina de esterificación a una temperatura inferior al punto de ebullición de las aminas, que se añaden según la invención a las soluciones. A continuación se añaden lentamente estas aminas. Como tales aminas alifáticas pueden emplearse monoaminas primarias, secundarias y terciarias. Se prefieren las alcohol-aminas, que en su caso puedan contener grupos-N-alquílicos, conteniendo los grupos alcanólicos o bien alquílicos preferentemente de 2 a 6, pero en especial preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena. Como
- 25.-
- 30.-

ejemplos pueden servir las aminas de monoetanol, aminas de dietanol, aminas de NN-dimetiletanol, aminas de NN-dietiletanol, aminas de propanol, aminas de diisopropanol.

5.- Con preferencia la solución contiene las aminas alifáticas en tal cantidad que a cada uno de los grupos - carboxilos de la resina de éster corresponden por lo menos un 0,8 de grupos amínicos aproximadamente. El límite superior de las aminas añadidas es preferentemente de 1 grupo amínico por grupo carboxilo.

10.- Estas aminas aceleran además la esterificación - que se produce durante el proceso de secado al horno en - el alambre. Esto tiene especial validez para aquellas ami- nas, que salen de la película de barniz después de la eva- poración del disolvente.

15.- A continuación se diluye con los disolventes em- pleados según la invención hasta conseguir la concentra- ción deseada. Después se añaden a las soluciones los cata- lizadores usuales empleados para el proceso de secado al horno y en su caso otros agentes de igualación y aditivos de la técnica del barnizado. Bajo aditivos de la técnica

20.- del barnizado se entienden en el sentido de la presente - invención también los isocianatos capsulados. Es conocida la utilización de resinas de éster en combinación con iso- cianatos en su caso capsulados en el campo de la fabrica- ción de revestimientos aislantes sobre conductores eléctri- cos. La presente invención abarca esta modificación. Por - razones de su inofensividad fisiológica se prefieren aque- llos isocianatos capsulados, cuyos medios de encapsulamien- to sean fisiológicamente inofensivos o bien poco ofensivos.

30.- Como en el empleo de barnices que contengan di-

- solventes, se realiza la retención sobre el alambre - según el estado de la técnica a temperaturas de objetos de 200°C mínimo, es decir, a temperaturas de horno superiores a los 300°C, por regla general superiores a 400°C
- 5.- El límite superior de la temperatura se determina esencialmente por la necesidad de tener que evitar una descomposición del recubrimiento uniforme en el alambre. Como es habitual según el estado de la técnica, pueden añadirse a las soluciones los así llamados catalizadores de secado para el secado al horno. Unos ejemplos son ariltitanatos o alquiltitanatos monómeros o polímeros, compuestos de orto-éster de ácido titánico-quelado y otros catalizadores de transesterificación usuales. El experto los puede utilizar a elección y en una concentración adecuada (por ejemplo 0,001 a 8 por cien en peso referente a la solución).
- 10.- Solamente pueden emplearse catalizadores de secado que se mezclen homogéneamente en las soluciones utilizadas. Con frecuencia son útiles los aditivos como agentes de igualación que contengan sílica (por ejemplo 0,001 a 5.0 por cien en peso), y siempre corresponde al estado de la técnica si los mismos se añaden para mejorar el comportamiento de barnizado del barniz secado al horno.
- 15.-
- 20.-

- Como en el empleo, según el estado de la técnica, de soluciones de barniz que contengan disolvente, se producen sucesivamente varias capas delgadas sobre el alambre, que se secan al horno, para obtener finalmente un revestimiento de varias capas con las mejores propiedades eléctricas y mecánicas. Las capas de barniz obtenidas en cada uno de los procesos de secado al horno son por ejemplo, según el diámetro de la tobera, de 5 a 15  $\mu$ , como máximo aproximadamente.
- 25.-
- 30.-

madamento de 20 $\mu$ , con un diámetro de alambre de 1 mm.

- El procedimiento según la invención puede aplicarse con especial ventaja para aquellas resinas de éster, que presenten un alto contenido de tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato, empleando este compuesto por ejemplo
- 5.- en tal cantidad que pegge aproximadamente del 30 al 50% de los grupos hidroxílicos empleados en total con los compuestos de partida. Ventajosamente se aplica el procedimiento según la invención además a aquellas resinas, que
- 10.- contengan una parte relativamente alta de anillos de imida, de cinco eslabones, por ejemplo en tal cantidad que en las resinas de éster esté contenido más de 1 por cien en peso de nitrógeno en forma de ciclos de imidas de cinco eslabones y en su caso también de compuestos de imidas.
- 15.- Ejemplo 1  
248 g (4,0 mol) etilenglicol  
392 g (1,5 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato  
388 g (2,0 mol) dimetiléster de ácido tereftálico  
se transforman junto con 1,6 g de acetato de cinc en un
- 20.- matraz de tres cuellos provisto de agitador, termómetro y columna de rectificación a una temperatura de hasta -200°C. Se destilan 128 g de metanol. Después del enfriamiento a aproximadamente 150°C se añaden,  
192 g (1,0 mol) anhídrido de ácido trimelítico
- 25.- 99 g (0,5 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.  
Mediante calentamiento posterior hasta 210°C - se destilan 35 g de agua. A la fusión enfriada a 150°C - se añaden nuevamente  
192 g (1,0 mol) anhídrido de ácido trimelítico
- 30.- 99 g (0,5 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.

5.- A 210° C se destila agua hasta obtener un índice de ácido de 19. Después se enfría a 130° C y se mezcla durante 15 minutos por porciones con un total de 43 g de N,N-dimetiletanolamina. (A 1 grupo carboxilo libre de la resina de éster corresponde aproximadamente 1 grupo amínico.)

10.- 500 g del material arriba descrito se disuelven en 150 g de diglicoldimetiléter, 150 g de etildiglicol, 120 g de etilglicol, 50 g de butildiglicol y se mezclan con 30 g de titanacetilacetato (catalizador). Se obtiene un barniz claro con un residuo de secado al horno a 1 h, 180° C) del 49% y una consistencia de derrame de  $AK_4^{20} = 145$  segundos.

15.- En un ensayo paralelo sin adición de N,N-dimetiletanolamina se obtiene una solución de barniz turbia no elaborable.

#### Ejemplo 2

496 g (8,0 mol) etilenglicol  
114 g (1,5 mol) propilenglicol  
20.- 388 g (2,0 mol) dimetiléster de ácido tereftálico  
se transforman junto con 1,4 g de acetato de cinc, tal como se describe en el ejemplo 1. Se destilan 128 g de metanol. Después de enfriar a 150° C se añaden  
336 g (1,75 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
25.- 99 g (0,5 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.

Se calienta hasta destilar 60 g de agua. Después del enfriamiento a 150° C se añaden nuevamente a la fusión:  
336 g (1,75 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
99 g (0,5 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.  
30.- A 220° C se destila agua hasta conseguir un índice

ce de ácido de 25. Después se enfría a 130°C y se mezcla durante 15 minutos por porciones con un total de 65 g de N,N-dimetiletanolamina. (A un grupo carboxílico libre - corresponde aproximadamente un grupo amínico).

- 5.- 500 g de este material se disuelven en 150 g de diglicoldimetiléter, 250 g de etildiglicol así como - 120 g de butildiglicol y se mezclan con 30 g de butiltitanato polímero. La solución de barniz clara posee un residuo de secado al horno (1 h, 180°C) del 45% y una consistencia de derrama de AK  $\frac{20}{4}$  = 105 segundos.

En un ensayo paralelo sin adición de N,N-dimetiletanolamina se obtiene una solución de barniz turbia, no elaborable.

### Ejemplo 3

- 15.- 394 g (6,35 mol) etilenglicol  
496 g (1,9 mol) tris-(2-hidroxietil)-isocianurato  
776 g (4,0 mol) dimetiléster de ácido tereftálico  
se transforman junto con 5,0 g de butiltitanato monómero, tal como se describe en el ejemplo 1. Se destilan 250 g de metanol. Después de enfriar a 150°C se añaden  
20.- 192 g (1,0 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
178 g (0,9 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano  
y se calienta hasta destilar 35 g de agua. Después del enfriamiento a 150°C se añaden nuevamente a la fusión  
25.- 192 g (1,0 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
178 g (0,9 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.

A 210°C se destila agua hasta obtener un índice de ácido de 18. A continuación se enfría a 130°C y se mezcla la fusión con 73 g de dietanolamina. (A 1 grupo - carboxílico libre corresponde aproximadamente 1 grupo --

amínico).

500 g de este material se disuelven en 300 g de etildiglicol, 100 g de etilglicol así como 120 g de butil diglicol y se mezclan con 20 g de titanacetilacetato. -

- 5.- La solución de barniz clara posee un residuo de secado al horno (1 h, 180°C) del 47,5% con una consistencia de derrame de AK  $\frac{20}{4}$  = 130 segundos.

En un ensayo paralelo sin dietanolamina se obtiene una solución de barniz turbia no elaborable.

- 10.- Ejemplo 4

15,95 kg (209,9 mol) propilenglicol 1,2

16,10 kg ( 61,7 mol) tri-(2-hidroxietil)-isocianurato

19,88 kg (119,8 mol) ácido isoftálico

se transforman junto con 70 g de acetato de cinc en un --

- 15.- reactor de experimentación de 120 l, equipado con agitador de ancla, calentamiento inductivo (regulación de la temperatura) y columna de rectificación, a una temperatura de hasta 200°C. Se destilan 2,1 kg de agua. Después de enfriar a 150°C se añaden

- 20.- 12,07 kg (62,9 mol) anhídrido de ácido trimelítico

5,93 kg (29,9 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano.

Mediante calentamiento posterior hasta 200°C se destila agua hasta obtener un índice de ácido de 25. A -- continuación se enfría a 130°C y se añaden lentamente --

- 25.- 2,30 kg de N,N-dimetiletanolamina. (A 1 grupo carboxílico libre corresponden aproximadamente 0,9 grupos amínicos).

8,00 kg de este material se disuelven en 7,00 kg de etildiglicol, 1,00 kg de metildiglicol así como 0,50 kg de butildiglicol y se mezclan con 0,27 kg de titanacetilacetato. Se obtiene un barniz claro con un residuo de

- 30.-

secado al horno (1 h, 180°C) del 46% y una consistencia de derrame de  $AK \frac{20}{4} = 105$  segundos.

Una muestra tomada antes de la adición de N,N-dimetiletanolamina no se disuelve claramente en los disolventes utilizados.

5.-

Ejemplos 5 a 9

De la misma manera como la que se describe en el ejemplo 1, se fabrican las resinas de ésteres de los ejemplos 5 a 9.

10.-

Los barnices se producen según la receta indicada en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

238 g (3,84 mol) etilenglicol  
515 g (1,97 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato  
55 g (0,33 mol) ácido isoftálico  
388 g (2,00 mol) dimetiléster de ácido tereftálico  
400 g (2,01 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
198 g (1,00 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano  
7 g acetato de cinc

15.-

El índice de ácido de la resina de éster es de 18. Se añaden 40 g de N,N-dimetiletanolamina, correspondiendo a 1 grupo carboxilo libre 0,88 grupos amínicos.

20.-

Ejemplo 6

326 g (5,26 mol) etilenglicol  
922 g (3,53 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato  
607 g (3,13 mol) dimetiléster de ácido tereftálico  
787 g (4,10 mol) de anhídrido trimelítico  
396 g (2,00 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano  
18 g acetato de cinc.

25.-

El índice de ácido de la resina de éster es de 23.

30.-

Se añaden 95 g de N,N-dimetiletanolamina, correspondiendo

a 1 grupo carboxilo libre 0,96 grupos amínicos.

Ejemplo 7

- 286 g (4,61 mol) etilenglicol
- 731 g (2,80 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato
- 5.- 166 g (1,00 mol) ácido isoftálico
- 595 g (3,10 mol) anhídrido de ácido trimelítico
- 243 g (1,25 mol) dimetiléster de ácido tereftálico
- 297 g (1,50 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano
- 7 g acetato de cinc
- 10.- 4 g antimonioóxido

El índice de ácido de las resinas de ésteres es de 20. Se añaden 70 g de N,N-dimetiletanolamina correspondiendo a 1 grupo carboxilo 1,05 grupos amínicos.

Ejemplo 8

- 15.- 620 g (10,00 mol) etilenglicol
- 104 g ( 1,00 mol) neopentilglicol
- 1566 g ( 6,00 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato
- 415 g ( 2,50 mol) ácido isoftálico
- 970 g ( 5,00 mol) dimetiléster de ácido tereftálico
- 20.- 960 g ( 5,00 mol) anhídrido de ácido trimelítico
- 495 g ( 2,50 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano
- 20 g acetato de cinc

El índice de ácido de las resinas de ésteres es de 19. Se añaden 151 g de N,N-di-etiletanolamina, correspondiendo a 1 grupo carboxilo libre 0,84 grupos amínicos.

25.-

Ejemplo 9

- 495 g (7,96 mol) etilenglicol
- 1466 g (5,62 mol) tris-(2-hidroxi-etil)-isocianurato
- 427 g (2,57 mol) ácido isoftálico
- 30.- 582 g (3,00 mol) dimetiléster de ácido tereftálico

1152 g (6,00 mol) anhídrido de ácido trimelítico  
634 g (3,20 mol) 4,4'-diaminodifenilmetano  
25 g acetato de cinc  
5 g acetato-III-ceroso

5.- El índice de ácido de la resina de éster es de 25. Se añaden 160 g de N,N-dimetiletanolamina, correspondiendo a 1 grupo carboxilo libre 0,92 grupos amínicos.

10.- Las soluciones de barniz se aplican en un horno horizontal de barnizado de alambres de aproximadamente 3 m de longitud a una temperatura de 550°C por medio de toberas en 8 capas sobre un alambre de cobre de 0,5 mm de  $\varnothing$  y se endurecen. La velocidad de barnizado es en los ejemplos 1 a 9 de 38 a 40 m/min.

15.- El procedimiento de ensayo se realizó de la siguiente manera:

20.- 1.- Resistencia de bobinado con dilatación previa: Un trozo de alambre se dilata previamente al porcentaje indicado y se bobina en un mandril cuyo diámetro es igual al diámetro del alambre ensayado. Después de revisar el conductor aislado en relación con posibles fisuras en la capa de barniz. Si no se encuentran fisuras, el alambre revisado está bien (1,0.). Se indica la dilatación previa con la cual el alambre sigue estando bien. Por lo demás, las condiciones de ensayo se describen detalladamente en DIN 46453, apartado 5.1.2 - hoja 1.

25.- 2.- Ensayo de choque de calor 30 min. 160°C: El alambre se bobina sobre un mandril con el diámetro del alambre formando un rizo y se guarda durante 30 minutos en el horno a 160°C, valorándolo después como bajo la cifra 1. La realización del ensayo se describe con detalle en DIN - -

30.-

46453 hoja 1, apartado 5.2.1.

El ensayo a 180°C y bien 200°C se realiza de forma análoga, manteniendo el horno a una temperatura de -- 180°C ó bien 200°C.

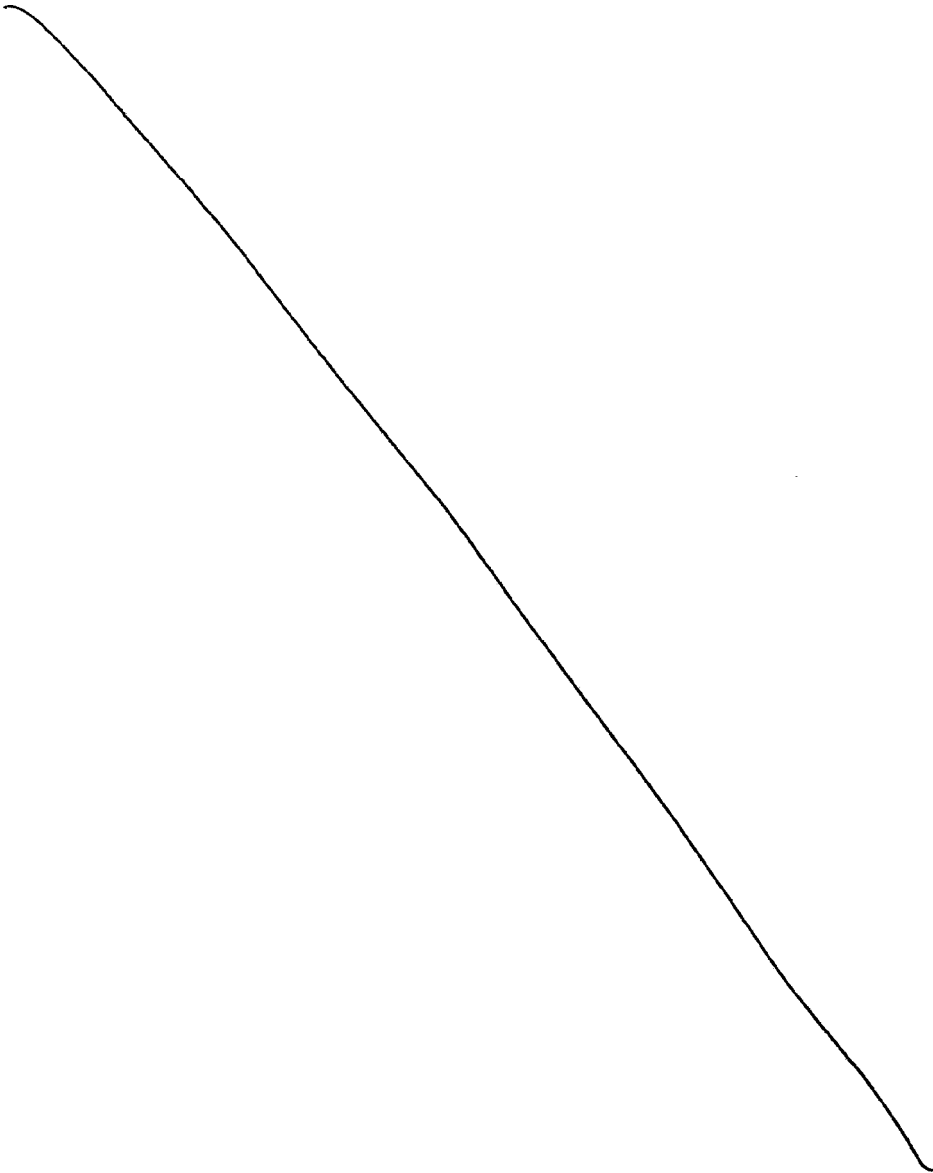
- 5.- 3.- Punto de reblandecimiento en 20 según DIN 46453 hoja 1, apartado 5.22: El punto de reblandecimiento es la temperatura a la cual dos alambres sometidos a tensión y un creciente esfuerzo de temperatura, superpuestos en forma de cruz y cargados con pesos normalizados, se ponen en cortocircuito.
- 10.- 4.- Residuo de secado al horno: 1 g de solución de barniz se seca en una tapa de 50 mm de  $\phi$  durante 1 hora a 180°C. El residuo se indica en un tanto por ciento.
- 15.- 5.- Consistencia de derrame AK  $\frac{20}{4}$ : Bajo la consistencia de derrame se entiende el tiempo en segundos averiguado según DIN 53211 (Abril de 1.974) a 20°C, que necesita la solución de barniz para salirse del vaso-DIN 4.



La presente solicitud que corresponde a la de  
positada en Austria bajo el número 12 A 2202/76,22c de  
fecha 25 de Marzo de 1.976, se acoge a los beneficios -  
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-  
dustrial.

N O T A

Se declara como de propiedad y novedad para to  
do el territorio español, el contenido de las siguientes:



R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Procedimiento para la fabricación de re  
vestimientos aislantes altamente resistentes al calor  
sobre conductores eléctricos, caracterizado porque el  
5.- conductor se recubre con una solución de barniz ais-  
lante que contiene
- a) resinas de éster endurecibles en calien-  
te modificadas con amidas y/o imidas de alcoholes po-  
livalentes, ácidos carbónicos polivalentes con grupos  
10.- carboxilos ligados en anillos aromáticos, en su caso  
mezclados con ácidos carbónicos alifáticos y en su ca-  
so con sus anhídridos y/o ésteres, y compuestos que -  
contengan grupos de amino, presentando las resinas de  
éster un índice de acidez de 10 a 50 y siendo la re-  
15.- lación de equivalencia entre los grupos hidroxílicos  
y los grupos carboxilos durante la fabricación de las  
resinas de éster de 1.6 y 2.5 en los productos de par-  
tida.
- b) aminas alifáticas en una cantidad que a  
20.- cada grupo carboxilo de la resina de éster correspon-  
dan de 0.5 a 1.5 grupos de amino.
- c) Disolvente compuestos en una cantidad de  
un mínimo aproximado del 70% en peso de éteres mono-  
y/o dialquílicos de mono- y/o dialcandiones con uos a  
25.- cuatro átomos de carbono por parte alcanos, conteni-  
do las partes alquílicas respectivamente de uno a seis  
átomos de carbono, así como
- d) Catalizadores, en su caso agentes de igua-  
lación y/o aditamentos usuales y calentándose el con-  
30.- ductor recubierto a temperaturas de objetos superiores

a los 200°C.

5.- 2ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación de equivalencia entre los grupos hidroxilos y los grupos carboxilos — era durante la fabricación de las resinas de éster de 1.8 mínimo.

10.- 3ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la relación de equivalencia entre los grupos hidroxilos y carboxilos era durante la fabricación de las resinas de éster de 2.3 máximo.

20.- 4ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque las resinas de ésteres presentan un índice de ácido de aproximadamente 15 como mínimo.

25.- 5ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque las resinas de ésteres presentan un índice de ácido de aproximadamente 25 como máximo.

30.- 6ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivin

dicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la solución contiene aminas alifáticas en una cantidad que a cada grupo carboxilo de la resina de ésteres corresponden por lo menos 0,8 grupos amínicos.

5.-

7ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la solución contiene aminas alifáticas en una cantidad que a cada grupo carboxilo de la resina de ésteres corresponde como máximo un grupo amínico aproximadamente.

10.-

8ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la solución contiene monoamidas alifáticas.

15.-

9ª.- Procedimiento para la fabricación de revestimientos aislantes altamente resistentes al calor sobre conductores eléctricos, según una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la solución contiene alcanolaminas, que pueden contener grupos-N-alquílicos,

20.-

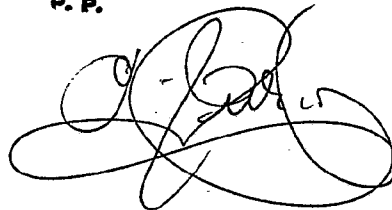
10ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE -  
REVESTIMIENTOS AISLANTEES ALTAMENTE RESISTENTES AL CALOR  
SOBRE CONDUCTORES ELECTRICOS".

25.-

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

Madrid, 24 de Marzo de 1.977

**E. GONZALEZ VACAS**  
P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'E. Gonzalez Vacas', written in a cursive style with several loops and flourishes.