

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

20 JUL. 1978

ES

11

21

22

NUMERO

465037

A1

FECHA DE PRESENTACION

14 DIC. 1977



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 02 121.2	20 Enero 1.977	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESMALTES ACUOSOS DIELECTRICOS, EN ESPECIAL DE ESMALTES PARA HILOS".-

71 SOLICITANTE (S)
Firma Dr. BECK & CO, AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
HAMBURG (REP. FED. DE ALEMANIA), Grossmannstr, 105

72 INVENTOR (ES)
Ferdinand Hansch , Knut von Loh y Harald Janssen

73 TITULAR (ES)
FIRMA Dr. BECK & Co. AG.

74 REPRESENTANTE
M. V. DE LA TORRE.-

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los esmaltes dieléctricos se emplean en gran escala como esmaltes para hilos en el aislamiento de conductores eléctricos así como, por ejemplo, como esmaltes aislantes para el impregnado de bobinados de hilos esmaltados. En los últimos años se han elevado constantemente las exigencias de las industrias eléctricas en cuanto a la resistencia al calor que los materiales aislantes han de ofrecer. Unas exigencias especialmente altas se han establecido para el aislamiento de los conductores eléctricos. El motivo para ello consiste en la cada vez más creciente tendencia hacia una miniturización de los aparatos eléctricos y, en el caso de las máquinas eléctricas, en la mejora de la relación peso / rendimiento así como en el aumento de las temperaturas en los bobinados, al cual está relacionado con ello. Se ha de tener asimismo en cuenta que las máquinas eléctricas, al estar dispuestas en determinadas instalaciones de fabricación, deben ser accionadas con frecuencia a unas temperaturas de ambiente que por sí solas ya son elevadas.-

Según todas las previsiones, también en el futuro se exigirá otro aumento más en la resistencia al calor ó calentamiento, sobre todo para los hilos esmaltados.-

Un grupo de hilos esmaltados que cumple de una manera altamente satisfactoria las antes descritas exigencias de la industria eléctrica y el que posee, como añadidura, unas excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, consiste en los hilos recubiertos con esmaltes de polimida. Los esmaltes

30 de poliimida, previstos para los hilos, y los hilos esmalta-
dos con esmaltes de poliimida, respectivamente, ya forman de
de hace más de 10 años parte del estado de la técnica (Compá-
rense las Memorias de publicación de las Patentes Alemanas n.º.
1.292.981 y 1.420.706).--

35 Las resinas de poliimida, que para ello sirven de ba-
se, son fabricadas con preferencia de los dianhídridos aromá-
ticos del ácido tetracarboxílico como son, por ejemplo, el --
dianhídrido del ácido piroxomilítico ó bien el dianhídrido de --
benzofenona del ácido tetracarboxílico, y de las diaminas arq-
máticas, con preferencia de dos núcleos como son, por ejemplo,
40 el 4,4' óxido diaminodifenílico. En éste caso, la transforma-
ción se realiza dentro de una solución diluida de disolventes
apróticos, con preferencia de la N-metilpirrolidona.--

45 La solución de ácido orgánico de la poliamida, que
de ello resulta, que de ello resulta ó está lista para su em-
pleo inmediato ó bien es ajustada por medio de otros disolven-
tes a la viscosidad de esmalto que para el respectivo campo
de aplicación es necesaria.--

50 En la mayor parte de los campos de aplicación, las
viscosidades oscilan entre aproximadamente 500 mPa s y 5000
mPa s, correspondientes a los contenidos en disolventes del --
84 hasta el 90%.--

Una desventaja de gran peso para el empleo de los --
esmaltes de poliimida con contenidos tan elevados en disolven-
tes consiste en el problema de la contaminación atmosférica --
por parte de los mencionados disolventes que, como añadidura,

55 son muy agresivos.-

La legislación exige que la contaminación atmosférica, producida a consecuencia de los gases de escape, sea reducida a un nivel mínimo, para lo cual hacen falta unas instalaciones costosas para las máquinas de barnizado como, por ejemplo, los elementos catalizadores.-

60

Al final tampoco se debe dejar sin mencionar la peligrosidad de los referidos disolventes al entrar la piel en contacto con los mismos. Concretamente éste contacto no puede ser evitado en muchos casos de la práctica.-

65

Finalmente, desde el punto de vista de rentabilidad no se puede abogar por la eliminación o destrucción de unos disolventes de ésta clase, que son de un elevado valor y muy caros como, por ejemplo, la N-metilo-pirrolidona que con preferencia se emplea.-

70

Otro inconveniente de estos esmaltes de polimida para hilos, que contienen los disolventes, consiste en una reducida estabilidad de almacenamiento de los mismos, que es originada por la tendencia a los ácidos carboxílicos de poliamida hacia una ciclización.-

75

De lo anteriormente expuesto se puede desprender -- que un claro y al mismo tiempo un enriquecimiento realmente urgente del estado actual de la técnica queda constituido por la introducción de un procedimiento para el aislamiento de los conductores eléctricos por medio de unos esmaltes para hilos, que con el mantenimiento del ya conocido y elevado nivel de las propiedades no contienen los disolventes de la referida clase.-

80

El recubrimiento ó revestimiento, por ejemplo, de conductores eléctricos con unas resinas exentas de disolventes y procedentes de la masa en fusión, el cual ya había sido propuesto para el caso de unas resinas de poliéster que no sean de una tan elevada calidad térmica, no puede ser practicado con las resinas de poliimida de ésta clase, las cuales tienen un punto de fusión extremadamente elevado.-

El empleo de agua como el disolvente y medio diluyente para las resinas de poliimida resultaría ideal en cuanto a que los dispositivos de aplicación de esmaltes, que ya existen en las máquinas esmaltadoras de tipo normal para hilos esmaltados, pudiesen ser empleados sin que sean realizadas modificaciones engorrosas.-

Además, tampoco existiría ya el mencionado problema de la contaminación atmosférica como consecuencia de los dióxidos, como ^{no} habría el problema de la peligrosidad de los migmos.-

Se han dado a conocer ya algunos esmaltes para hilos que son solubles al agua y que están realizados sobre la base de los poliésteres ramificados, de las imidas de poliéster y sobre la base de otras sustancias similares.-

Sin embargo, las propiedades de los hilos esmaltados fabricados con estos esmaltes, sobre todo en cuanto a la estabilidad térmica de los mismos, no son suficientes para satisfacer las más elevadas exigencias de la técnica de aislamiento eléctrico.-

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto fabricar esmaltes de poliimida para hilos de una forma

soluble al agua y con el mantenimiento en la medida máxima en que ésto sea posible del ya conocido y elevado nivel de las propiedades de las poliimidas.-

115 Al ser empleados los ácidos aromáticos carboxílicos como, por ejemplo, el dianhídrido de ácido piromelítico ó bien el dianhídrido de benzofenona del ácido tetracarboxílico ácidos carboxílicos éstos que en la fabricación de la poliimida son empleados normalmente en forma de sus dianhídridos el objeto antes mencionado no puede ser conseguido bajo el punto de vista económico.-

120

Por medio de un engorroso proceso de precipitación de los ácidos carboxílicos de poliamida, que se presentan como productos intermedios como por ejemplo, con el cloruro de metileno ó bien con el éter, así como con la subsecuente neutralización de los productos de la precipitación mediante las aminas, si bien se obtienen unas soluciones acuosas éstas, sin embargo, contienen unas viscosidades que son aproximadamente 5.000 mPa s están al borde de la posibilidad de ser procesados, unos contenidos en partículas sólidas que están por debajo del 10%, y los que en cuanto a la técnica de procesamiento son indiscutiblemente bajos. Los contenidos en partículas sólidas de las soluciones acuosas neutralizadas del ácido carboxílico de la poliamida de acuerdo con la Memoria de la Patente Francesa nº 1.460,157 hasta oscilan con preferencia tan sólo entre el 2,6 y el 6,0% . Ya con unos contenidos del 10% en las partículas sólidas se produce una viscosidad que con aproximadamente 60.000 cP (mPa s) resulta excesivamente elevada para

125

130

135

las aplicaciones en el esmalte para los hilos.-

140 La memoria de publicación de la Patente Alemana --
nº. 24 39 386 describe los barnices acuosos al fuego, que es-
tan hechos sobre la base de las imidas de poliéster y cuya --
componente de la polimida se basa en el ácido butantetracar-
boxílico.-

145 Se advierte de forma expresa contra el empleo de --
las polimidias puras dentro de una solución acuosa, dado que
durante la coadura de las mismas sobre los hilos eléctricos --
se obtienen unas películas de recubrimiento que son de una --
plasticidad que es tan reducida que éstas últimas se despren-
den ya por un simple bobinado por su propio diámetro. Para --
150 conseguir un aumento en la elasticidad de los recubrimientos
de esmalte para hilos, se lleva a efecto una modificación de
las polimidias con unas resinas de poliéster que contienen --
unos grupos carboxílicos.-

155 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que median-
te el empleo del ácido ciclopentatetracarboxílico y del anhí-
drido, respectivamente, del mismo en combinación con las dia-
minas, se obtienen unas resinas que son solubles al agua y que
tienen unos contenidos relativamente elevados en partículas --
sólidas así como unas viscosidades que en cuanto a la técnica
160 del procesamiento son favorables; resinas éstas que una vez --
efectuada la coadura constituyen unos recubrimientos con el --
ya conocidos y elevado nivel de las propiedades de las polii-
midias convencionales.-

165 El objeto de la presente invención está constituí-
do por los barnices dieléctricos de tipo acuoso, sobre todo --

170 por los esmaltes para hilos, que en conjunto con unas combinaciones básicas volátiles comprenden unos productos neutralizados de transformación procedentes de los ácidos tetracarboxílicos, ó bien de los anhídridos de los mismos, con unas diprimarias y dicíclicas diaminas aromáticas, y que en su caso contienen aparte del agua unos disolventes orgánicos que pueden ser mezclados con agua, barnices dieléctricos éstos que están caracterizados por el hecho de que para efectuar la transformación con las diaminas se emplea el ácido ciclopentantetracarboxílico ó bien el anhídrido del mismo.-

175 Los barnices dieléctricos de tipo acuoso están, además caracterizados por el hecho de que para realizar la fabricación de los mismos, una suspensión del ácido ciclopentantetracarboxílico y del ciclo-
180 pentantetradianhídrido, respectivamente, y de las diprimarias y dicíclicas diaminas aromáticas, con una relación molar de 0,9 hasta 1,1 hasta 0,9 con el empleo simultáneo de unos disolventes que pueden ser mezclados en agua y que con preferencia tienen unos puntos de ebullición de 200°C hasta 300°C es calentada dentro de una cantidad de hasta el 20% del peso con respecto a la cantidad de las sustancias de partida arriba mencionadas, hasta llegar a la ebullición, siendo ésta suspensión condensada, por la eliminación de agua mediante la destilación, hasta tener la misma un índice de ácido de 100 hasta 150, así
185 como caracterizados por el hecho de que el producto de la transformación es neutralizado con amoníaco y con aminas, respectivamente.-

190

195 Unas diprimarias y dicíclicas diaminas aromáticas pa
ra ello apropiadas son, por ejemplo, el 4,4'-diaminodifenilme
tano; el 4,4'-diaminodifenilóxido; el 4,4'-diaminodifenil-sul
furo; las 4,4'-diaminodifenilsulfonas; el 3,3'-dimetilo-4,4'-
diaminodifenilmetano; el 3,3'-dietilo-4,4'-diaminodifenilme
tano; el 3,3'-dimetilo-4,4'-diaminodifenilóxido, el 3,3'-dietilo-
4,4'-diaminodifeniléter; el 3,3'-dietoxi-4,4'-diaminodifeniléter,
200 el 3,3'-dicloruro-4,4'-diaminodifeniléter; el 3,3'-dime
toxi-4,4'-diaminodifenilsulfuro, y otras más.-

205 Con vista a las elevadas temperaturas que rigen den
tro de los hornos de cocura de esmaltes, los puntos de ebulli
ción de los disolventes, que para facilitar la disolución y -
para mejorar el procesamiento han de ser añadidos de una mang
ra conveniente en una cantidad de hasta el 20% del peso con -
respecto a la cantidad de las sustancias de partida, están pre
ferentemente dentro de la zona de 200 hasta 300°C. Para ello
se han acreditado especialmente los glicoles de polietileno -
210 como, por ejemplo, el dietilenglicol y el trietilenoglicol. -
No obstante, también pueden ser empleados los otros disolven
tes que con puntos de ebullición arriba mencionados pueden ser
mezclados en agua y como son, por ejemplo, el diglicol etilén
ico y butílico, la N-metilpirrolidona, y otros más.-

215 Para efectuar la neutralización de las resinas cong
tituidas, que contienen unos grupos de ácidos, se pueden emplear
- aparte del amoníaco - un gran número de aminas normalmente
comercializadas, cuyos puntos de ebullición no deben estar, de
una forma conveniente, por debajo de los 200°C, tales como --

220 son, por ejemplo, la amina trietilica, la di-n-propilamina; la
tri-n-propilamina; la diisopropilamina; la N-etilbutilamina; -
la N-metilisobutilamina; la 1,1-dimetilo-propilamina; la morfina;
la mono-isopropanolamina; la dimetil-isopropanolamina; -
el 3-dimetilaminopropanol; la metilodisopropanolamina; el 2-
225 amino-2-metilopropanol, el 2-dimetilamino-etanol; el 2-diethyl-
amino-etanol; el 2-dimetilamino-2-metilopropanol, y otras ami-
nas más.-

Los ejemplo relacionados a continuación tienen por --
objeto explicar la presente invención, sin por ello limitar la
230 misma.-

Ejemplo nº 1.-

246 grs. del ácido ciclopentantetrecarboxílico (1 mol) y 198
grs. de metano diaminodifenílico (1 mol) fueron mezclados con
80 grs. de glicol trietilénico y con 400 grs. de agua destila-
235 da, efectuándose el calentamiento bajo agitación. A la tempera-
tura de 103°C, la mezcla estaba clara y el agua comenzaba a -
separarse por destilación. Al haber alcanzado después de 3 has-
ta 4 horas una cantidad de destilado de aproximadamente 400 -
grs., estando el índice de ácidos entonces entre 120 y 140, se
240 interrumpió el calentamiento y se procedió lentamente y bajo -
las condiciones de reflujo a la adición de una mezcla de 100 grs.
de una solución de amoniaco al 25% y de 270 grs. de agua desti-
lada. Con el fin de eliminar el excedente de amoniaco, la mez-
cla ha sido mantenida durante una hora más en reflujo. Se obtu-
245 vo una solución que era de una claridad de aproximadamente el
50% y que ilimitadamente podía ser diluida con agua.-

Después de diluir el preparado con agua destilada para alcanzar una viscosidad de 200 mPa s, el contenido en partículas sólidas era de aproximadamente el 39%. A continuación, este esmalte ha sido aplicado, por medio de una máquina de barnizado para hilos de tipo horizontal (sistema de aplicación con rodillo y fieltro), sobre un hilo de cobre con un diámetro de 0,5 mm. y en seis pasadas como asimismo en la forma usual y a una temperatura de 500°C, la velocidad de desarrollo era de 6,5 hasta 7,5 mts/min.-

Del hilo aislado (esmaltado) se han detectado las siguientes propiedades:

Tono de color:	Marrón claro
Superficie:	Lisa
Dureza de superficie:	5 - 6 H
Espira de bobinado sobre un mandril de 0,5 mm de diámetro después de una dilatación previa del 15%	sin grietas
con una dilatación previa después de un almacenamiento de una hora a 300°C.	sin grietas
Temperatura de reblandecimiento según DIN 46453	420°C.

270 Ejemplo nº 2.-

246 gra. del ácido ciclopentantetracarboxílico (1 mol) y 200 gra. del óxido diaminodifenílico (1 mol) han sido mezclados con 80 gra. del glicol trietilénico y con 400 gra. de agua des

275 tilada, siendo efectuado el calentamiento bajo agitación. A la temperatura de 102°C, el agua empezaba a separarse por destilación. Se continuó con la destilación hasta que se habían separado por destilación aproximadamente 400 grs. de agua y hasta que se había alcanzado un índice de ácido de 146. Entonces se interrumpió el calentamiento, y se procedió lentamente a la adición, bajo las condiciones de reflujo, de los 140 grs. de una solución de amoníaco al 25%, mezclados con 240 grs. de agua destilada. A continuación, todo esto se mantenía durante una hora en reflujo. La solución, que era de aproximadamente el 50%, estaba clara y podía ser diluida ilimitadamente con agua.-

285

Después de efectuar la disolución con agua destilada para llegar a una viscosidad de 210 mPa s, el contenido en partículas sólidas era de aproximadamente 39%. Tal como descrito en el ejemplo nº 1, éste barniz ha sido aplicado dentro de un horno sobre un hilo de cobre de un diámetro de 0,5 mm. En el conductor aislado se han detectado las siguientes propiedades:

290

Tono de color:	Marrón oscuro
Superficie:	Lisa
295 Dureza de la superficie:	6 H.
Espira de bobinado sobre un mandríl de 0,5 mm, de diámetro	
Después de una dilatación previa del 20%	Sin grietas
300 Sin una dilatación después de un	

almacenamiento de una hora a 300°C. sin grietas

Temperatura de reblandecimiento (según DIN 45453) 400°C.

305 Ejemplo nº 3.-

246 gra. del ácido ciclopentantetracarboxílico (1 mol) y 198 gra. del metano diaminodifenílico (1 mol) han sido mezclados con 80 gra. de glicol trietilénico y con 400 gra. de agua destilada, siendo efectuado el calentamiento bajo agitación. La destilación empezaba a la temperatura de 103°C. Después de que habían sido separados por destilación aproximadamente 400 gra. de agua; el índice de ácido era de 130. Después de la interrupción del calentamiento, se añadieron ahora lentamente 140 gra. de dietilanolamina, mezclados con 240 gra. de agua destilada. A continuación todo esto se mantenía todavía durante una hora bajo reflujo. La solución de aproximadamente el 50% estaba clara, y la misma podía ser diluida de forma ilimitada con agua. A continuación, el preparado ha sido diluido con agua destilada para llegar a una viscosidad de 225 mPa s, teniendo el mismo entonces un contenido de partículas sólidas de aproximadamente el 36%.-

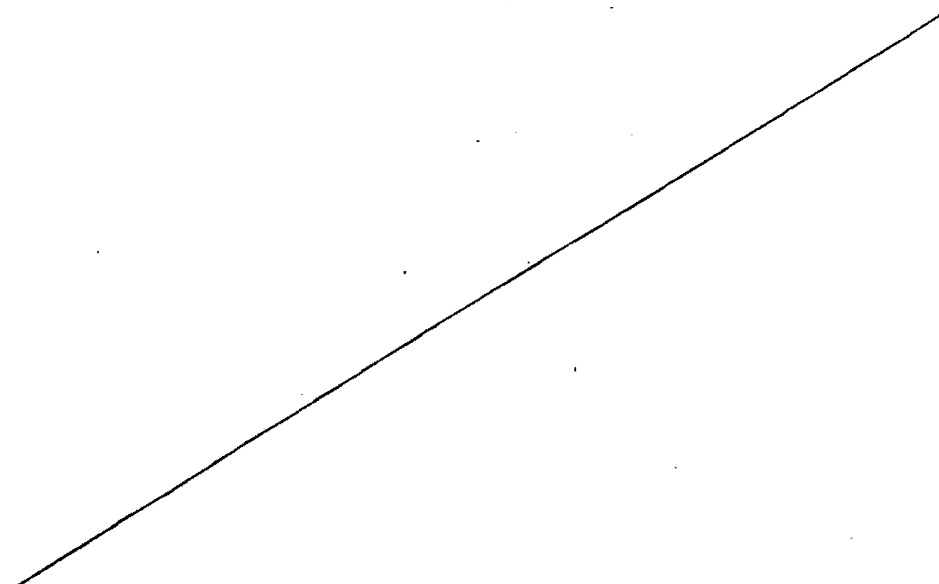
325 Tal como ya descrito en el ejemplo nº 1, con ello se ha fabricado un hilo de cobre esmaltado con un diámetro de 0,5 mm, el que ha sido controlado. Se han detectado las propiedades relacionadas a continuación:

Tono de color:	Marrón claro
Superficie:	Lisa
Dureza de la superficie:	5 H

330 Espiras de bobinado sobre
un mandril de 0,5 mm de
diámetro
Después de una dilatación previa del 10% sin grietas
Sin ninguna dilatación previa
y después de un almacenamiento sin grietas
335 durante una hora a 300°C.
Temperatura de reblandecimiento
(según DIN 46453) 385°C.

340 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de
la presente invención se hace constar que en la misma podrán -
sar variables los materiales y dimensiones, y en general aque--
llos otros accesorios que no alteren, cambien, ni modifiquen la
esencialidad propuesta.-

345 Los términos en que queda redactada ésta memoria son
ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose inter--
pretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-



REIVINDICACIONES

- 350 1ª.- Procedimiento para la fabricación de esmaltes acuosos die-
léctricos, en especial de esmaltes para hilos; que contienen
productos de transformación de ácido tetracarboxílico o de sus
anhídridos, neutralizados con combinaciones básicas voláti-
las, junto con diaminas dicíclicas aromáticas diprimarias y,
además de agua, eventualmente disolventes orgánicos mezclables
con agua, caracterizado porque se emplean para la transforma-
ción con las diaminas ácido ciclopentanotetracarboxílico.-
- 355 2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado --
porque una suspensión de ácido ciclopentanotetracarboxílico ó
ciclopentanodienhidrido, respectivamente, y de diaminas dicíc-
licas aromáticas diprimarias en una relación molar de 0,9 -11,
1,1 - 09 se calentada hasta su ebullición en agua con aplica-
360 ción simultánea de disolventes, mezclables con agua, con pun-
tos de ebullición de, preferentemente, 200°C - 300°C, en una
cantidad de hasta 20% en peso, referida a la cantidad de las
sustancias de partida arriba mencionadas, y condensadas median-
te separación de agua por destilación hasta un índice de áci-
365 do de 100 - 150, y que el producto de la transformación es neu-
tralizado con amoníaco o aminas respectivamente.-
- 3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESMALTES ACUOSOS -
DIELECTRICOS, EN ESPECIAL DE ESMALTES PARA HILOS".-

Consta la presente memoria descriptiva
de quince hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid,

14 DIC. 1977

M. V. DE LA TORRE

P. P.

José Pérez Collado

X