

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES 11 10 A3
21 465987

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

20 JUL. 1978
PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso.
58 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente Alemana nº 2.416.345

71 SOLICITANTE (S) AISMALIBAR, S. A.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Moncada (Barcelona), Carretera de Ripollet, 2
72 INVENTOR (ES)
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE Don Ignacio PONTI GRAU

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso.

Un tal barniz aislante acuoso es un barniz aislante acuoso de poliéster con un alto peso molecular. La preparación de una resina de poliéster se efectúa mediante reacción de un ácido dicarboxílico con un alcohol polivalente en presencia de un disolvente orgánico tal como cresol o xileno; necesariamente a la mezcla de reacción se añade como agente endurecedor caprilato de plomo, un diisocianato alifático o aromático. Entre estas resinas de poliéster, son especialmente ventajosas en lo que se refiere a la estabilidad frente al calor, a las propiedades eléctricas de aislamiento, a la estabilidad frente a disolventes y a sus propiedades mecánicas, sobre todo aquellas que proceden de ácidos dicarboxílicos aromáticos. En consecuencia tales barnices aislantes se utilizan para numerosas aplicaciones como película aislante para alambres bobinados y para otros componentes eléctricos. Para la estructuración de una película de esta clase se aplica habitualmente una solución de la resina de poliéster en un disolvente orgánico sobre la superficie del objeto que se va a recubrir y se seca al horno, con lo que se evapora el disolvente orgánico. Sin embargo no es posible tratar y recuperar los gases de evaporación que se desarrollan durante el secado en el horno a partir del disolvente. Estos gases de evaporación son perjudiciales para la salud. En consecuencia los barnices aislantes conocidos representan un elevado peligro para la salud de los elaboradores.

Recientemente se han dado a conocer diferentes co-

lorantes solubles o dispersables en agua, que utilizan agua como disolvente. Con esto se substituye un disolvente orgánico. Esto se realiza por razones de seguridad y de salud. Consecuentemente se han desarrollado procedimientos para la preparación de resinas de poliéster solubles en agua, según el cual se añade a un polímero insoluble en agua un monoanhídrido trimelítico que contiene restos hidróxilos primarios, o un poliéster. La mezcla se hace reaccionar en presencia de un disolvente no participante durante un prolongado período de reacción. Los radicales carboxi libres remanentes se transforman en sales amónicas, de tal manera que se obtiene una resina de poliéster soluble en agua.

El mencionado procedimiento abarca la utilización de polímeros con bajo peso molecular, que contienen los radicales hidroxilo primarios. Según esto no se pueden utilizar polímeros de elevado peso molecular, que contienen radicales hidróxilos primarios, porque los mismos no proporcionan resina soluble en agua. Si un derivado, por ejemplo un anhídrido tricarboxílico se hace reaccionar con un polímero de bajo peso molecular, el derivado sólo se enlaza en posición final a una molécula del polímero y no puede participar en la reacción de polimerización, de tal manera que no se forma ninguna resina con elevado peso molecular. Si en este caso se aumenta la temperatura a fin de que la resina se polimerice formando un polímero con elevado peso molecular, la resina formada pasa completamente a un estado de gel. Otro inconveniente reside en la extracción necesaria del disolvente orgánico, que se utiliza para la reacción.

Según el procedimiento mencionado sólo pueden obtenerse polímeros a partir de ácidos carboxílicos insaturados o alcoholes con enlaces insaturados, si el polímero que contiene radicales hidróxilos primarios se transforma en una forma soluble en agua. La resina soluble en agua posee propiedades filmógenas extraordinariamente malas; las películas formadas tienen propiedades eléctricas muy malas; su estanqueidad es mala tras la aplicación y secado al horno, ya que un barniz, que se puede utilizar como aislante para alambres bobinados, debe derivarse de sustancias aromáticas y ha de contener una resina con un peso molecular suficientemente elevado ya que además este barniz ha de formar una película que ha de tener buenas propiedades en lo que se refiere a cualidades eléctricas y mecánicas, tales como el aislamiento eléctrico, la estabilidad frente al calor, la flexibilidad y la densidad. El procedimiento mencionado, que parte de ácidos tricarboxílicos no puede conducir a un barniz que pueda utilizarse en agua como disolvente.

Para la preparación de barnices aislantes solubles en agua se conoce otro procedimiento según el cual una mezcla de (A) ácido trimelítico o de ácido piromelítico, (B) alileter de un alcohol con por lo menos un radical hidroxilo libre, (C) ácido tereftálico (D) un alcohol polivalente se llevan a reacción hasta que el índice de ácidos de la resina obtenida sea inferior a 70, tras lo cual la resina obtenida se enfria y finalmente se neutraliza con amoníaco o con una amina. Sin embargo este procedimiento está afectado también al igual que el mencionado anteriormente con una geli-

5 ficación en una etapa de procedimiento bastante temprana durante el desarrollo de la reacción. En consecuencia no se obtiene ninguna solución de una resina con elevado peso molecular. Debido a esto no se obtiene ninguna película con buenas propiedades eléctricas y mecánicas.

10 Misión de la invención es la preparación de un barniz aislante acuoso, que está disuelto o dispersado en agua y que no cede gases de evaporación, perjudiciales para la salud, de los disolventes orgánicos en el uso o durante el secado al horno. En misión adicional el barniz aislante según la invención ha de contener una resina de poliéster con elevado peso molecular, que proporciona una película con buenas propiedades eléctricas y mecánicas, con elevada estabilidad frente al calor y estanqueidad.

15 Esta misión se cumple según la invención haciendo reaccionar los siguientes participantes en la reacción (1) un ácido dicarboxílico o tricarboxílico o su derivado, en el que un radical fácilmente sustituible con un radical alcoxi de un alcohol está enlazado a un radical carbonilo, siendo
20 por lo menos el 95% de equivalente de este participante en la reacción un ácido dicarboxílico aromático o un derivado de tal, (2) un diol primario y (3) un alcohol alifático con por lo menos tres radicales hidroxilos en proporciones según la reacción

$$\frac{a}{b+c} \left(1, \frac{c}{b+c} \right) \leq 1 \quad \text{y} \quad \frac{a}{b+c} \geq 0,4$$

25 con a, b c en cada caso como equivalente del ácido dicarboxílico o tricarboxílico aromático o de sus derivados, del diol primario o del alcohol alifático, fundamentalmente en-

tre sí de manera completa, haciendo reaccionar el producto de la reacción con (4) un ácido tetracarboxílico aromático o un derivado de uno tal en una cantidad de $0,5 ((b+c) - a) \leq d \leq 2 ((b+c) - a)$ con d como equivalente del ácido tetracarboxílico aromático o de su derivado a una temperatura superior al punto de fusión del mencionado producto de reacción, sin embargo por debajo del punto de sublimación del ácido tetracarboxílico o de su derivado evitando la gelificación y dispersándose a continuación el producto total en una solución acuosa, que contiene amoníaco o una amina orgánica.

El barniz aislante según la invención posee propiedades de uso considerablemente más ventajosas, especialmente no aparecen gases perjudiciales al secarse al horno sobre el objeto que se va a recubrir. Además el barniz aislante forma una película con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

El ácido dicarboxílico o tricarboxílico o su derivado abarca 95 a 100% de equivalente de un ácido dicarboxílico aromático o de su derivado. Como ácidos carboxílicos aromáticos en el marco de la invención pueden utilizarse: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, derivados de estos ácidos incluidos tales derivados, en los que el radical carbonilo está enlazado a un radical que es fácilmente sustituible con un radical alcoxi en alcoholes, a saber ésteres alcohólicos inferiores y semiésteres tales como éster dimetilico, éster dietílico, éster dipropílico, halogenuros tales como cloruros y anhídridos.

En el marco de la invención se prefieren ésteres

dimetílicos y ésteres dietílicos del ácido tereftálico bajo el punto de vista de una fácil regulación de la reacción. Esto se hace notar ventajosamente también en lo que se refiere a la resistencia mecánica y a la estabilidad al calor de la película formada a partir del producto final. Otros como

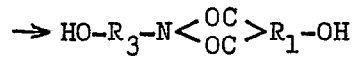
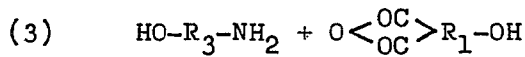
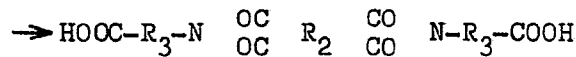
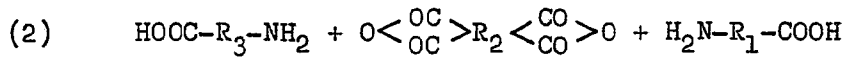
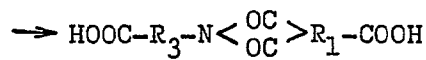
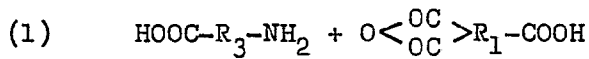
5 ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos aromáticos, que pueden utilizarse en el marco de la invención, abarcan ácidos dicarboxílicos, que contienen en la molécula 1 o varios anillos tales como un anillo de imida, un anillo de hidantoina,

10 un anillo de imidazopirrolodona y/o ácido cianúrico. Si se utiliza un ácido policarboxílico juntamente con el ácido dicarboxílico o tricarboxílico en una proporción de hasta el 5% de equivalente de cantidad total de los ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos, esto no tiene ninguna influencia no

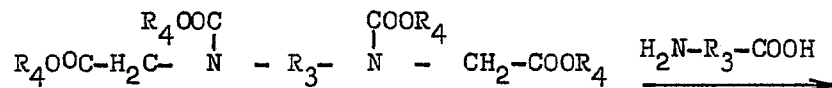
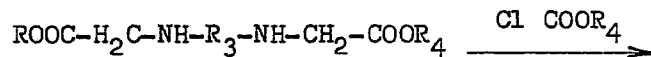
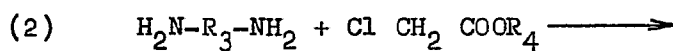
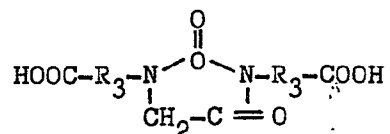
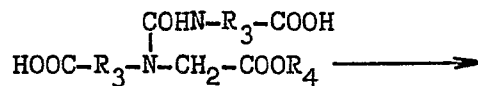
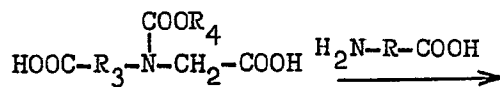
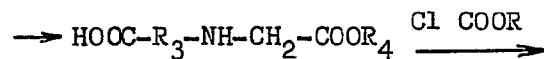
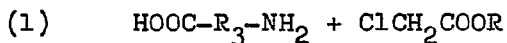
15 table sobre el modo de reacción de los ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos aromáticos. Estas sustancias introducen anillos heterocíclicos tales como anillos de imida en la molécula, de tal manera que se obtienen barnices aislantes con muy buena estabilidad frente al calor. Si la cantidad de los

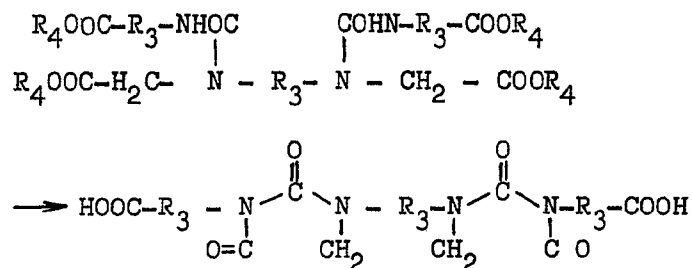
20 ácidos policarboxílicos mencionados junto con los ácidos dicarboxílicos aromáticos rebasa una proporción del 5% de equivalente, se obtiene para la película formada una mala elasticidad; en ese caso la película no puede utilizarse para la aplicación práctica.

25 Ácidos dicarboxílicos con un anillo de imida, un anillo de hidantoina o un anillo de imidazopirrolona en la molécula pueden prepararse según una de las reacciones siguientes.

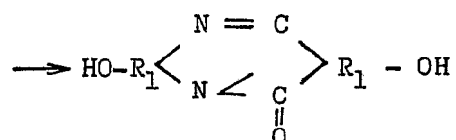
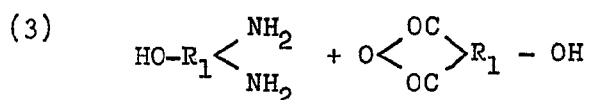
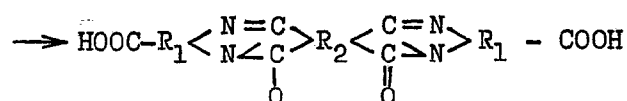
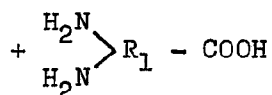
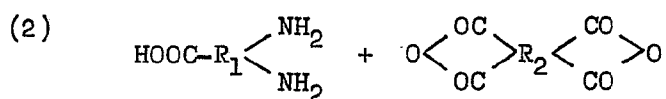
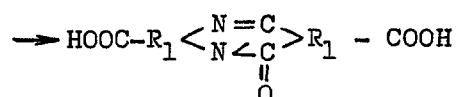
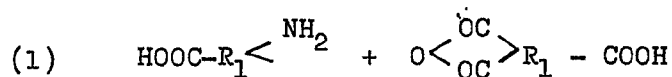


Acidos dicarboxilicos con un anillo de hidantoina:





Acidos dicarboxilicos con un anillo de imidazopirrolona:



En las fórmulas anteriores R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son en cada caso radicales tetravalentes, trivalentes, bivalentes o monovalentes iguales o diferentes.

Los dioles primarios en el marco de la invención abarcan alcoholes alifáticos o aromáticos o compuestos del tipo del alcohol, que contienen dos radicales hidroxilos primarios tales como etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, noepentilglicol y tereftalado de dishidroxietilo. En lo que se refiere a la simplicidad de la reacción y desde el punto de vista de los costes debe preferirse el etilenglicol. Si se utilizan alcoholes aromáticos tales como tereftalado de bishidroxietilo, se obtiene un barniz aislante con una estabilidad al calor muy elevada.

Como alcoholes alifáticos con por lo menos tres radicales hidroxilos entran en consideración en el marco de la invención: glicerina, diglicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, éster del ácido tris-2-hidroxietilisocianurico (llamado a continuación THEIC) y similares. La glicerina y trimetilolpropano se prefieren en lo que se refiere a las propiedades eléctricas y mecánicas de la película que se ha de formar, en lo que se refiere a la simplicidad de la reacción y en lo que se refiere a los costes de preparación. Si estos alcoholes con por lo menos tres radicales hidroxilos se substituyen en parte o completamente con alcoholes polivalentes con un anillo heterocíclico tal como THEIC, se obtiene un barniz aislante con una estabilidad frente al calor muy buena.

Los ácidos tetracarboxílicos aromáticos utilizados en el marco de la invención abarcan ácido piromelítico, ácido 3,3', 4,4'-benzofenontetracarboxílico. ácido naftalintetracarboxílico, ácido biciclooctentetracarboxílico y similares.

Por derivados de los ácidos tetracarboxílicos aromáticos deben entenderse derivados equivalentes, tales como se han descrito anteriormente en relación con ácidos dicarboxílicos y/o tricarboxílicos. El anhídrido piromelítico debe preferirse en lo que se refiere a la regulación sencilla de la reacción y a la facilidad de reacción así como a la estabilidad frente al calor de la película del producto final.

Aminas orgánicas preferidas en el marco de la invención abarcan monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y similares. Si se utilizan estas aminas, una parte de la amina forma un enlace de amida. Los enlaces de amida permanecen en la película secada al horno y toman radicales carboxi libres del polímero, de tal manera que los alambres conductores eléctricos aislados reciben un aislamiento con propiedades filmógenas muy buenas y con un aspecto bueno. Las sustancias de partida (1), (2) y (3) deben cumplir en el marco de la invención las condiciones siguientes:

$$\frac{a}{b+c} \left(1, \frac{c}{b+c} \right) \leq 1 \quad \text{y} \quad \frac{a}{b+c} \geq 0,4$$

Con a como equivalente del ácido dicarboxílico o tricarboxílico o de sus derivados, con b como equivalente de los dioles primarios y con c como equivalente de los alcoholes alifáticos con por lo menos tres radicales hidroxilos. Si se observan las condiciones mencionadas anteriormente, se obtienen polímeros con peso molecular relativamente elevado. Aún cuando la reacción de estos participantes (1), (2) y (3) se prosigue hasta un elevado grado de polimerización, no aparece ninguna gelificación. Esto se puede compro-

bar con ayuda de la ecuación Flori teniendo en cuenta las condiciones críticas en las que se conforma una estructura final. Al producto de reacción de los participantes (1), (2) (3) se añade un ácido tetracarboxílico aromático o su derivado en una proporción equivalente según la ecuación siguiente.

5 $0,5 (b+c)-a) = d = 2 ((b+c) - a)$. La nueva mezcla de reacción se lleva nuevamente a reacción. Si la cantidad del ácido tetracarboxílico aromático o de su derivado es menor que $0,5 ((b+c) - a)$ de equivalente, el producto final es insoluble en agua. Si por otra parte la cantidad es mayor que

10 $2 ((b+c) - a)$ de equivalente, la película obtenida del producto final tiene malas propiedades mecánicas, especialmente una mala flexibilidad y con ello es inadecuada para una utilización práctica. Las proporciones preferidas oscilan entre $0,8 ((b+c) - a)$ hasta $((b+c) - a)$ de equivalente. Dentro de este margen se obtiene un polímero con el peso molecular mayor, que puede disolverse o dispersarse en agua sin que tenga lugar la gelatinización. En este caso se lleva a reacción el ácido tetracarboxílico aromático con el produc

15 to de reacción de los participantes (1), (2) y (3) a una temperatura superior al punto de fusión del producto de reacción, pero por debajo del punto de sublimación del ácido tetracarboxílico o de su derivado de tal manera que no aparece ninguna gelificación del producto final. La reacción se prosigue durante un tiempo tal en el que no se forma gelifica-

20 ción alguna.

25

A continuación el producto final se dispersa en una solución acuosa que contiene amoníaco o una amina orgá-

nica. La proporción del amoníaco o de la amina orgánica que se utiliza para la reacción puede variarse según deseo dentro de un margen tal en el que el producto final polímero+ resulte soluble en agua. En lo que se refiere a las propiedades eléctricas y mecánicas de la película que se ha de formar la proporción se establece de tal manera que el valor de pH de la solución polimera acuosa, una vez concluida la reacción, oscile entre 5,0 y 8,0. Ya que además el barniz aislante obtenido puede diluirse con agua, se puede preparar una solución acuosa de cualquier concentración de polímeros. Una proporción de polímero comprendida entre 30 y 40% en peso es conveniente en lo que se refiere a la posibilidad de elaboración y a las propiedades de la película que se ha de formar.

Además se pueden añadir al barniz aislante obtenido aditivos a fin de mejorar con ello las propiedades del barniz aislante. Se pueden añadir sustancias tensioactivas tales como 2,4,7,9-tetrametil-5-decindiol-(4,7), 2,5-dimetil-3-hexindiol-(2,5), metilpentinol, metilbutinol o emulgentes tales como sulfato de sodio laurilo, oleato de sodio en una proporción de hasta 0,5% en peso del disolvente acuoso o del agente de dispersión, a fin de mejorar con ello la estabilidad y resistencia del barniz. Para mejorar la capacidad de adherencia del barniz a alambres conductores eléctricos se puede añadir en una proporción de 0,05 a 1,5% en peso del disolvente polietilenoóxido o goma arábiga. Como endurecedores para la estructuración de reticulaciones en el polímero al secarse el barniz al horno pueden añadirse que-

latos de amonio tales como titanato de trietanolamina, acetato de titanacetilo, una sal amónica de lactato de titanio en una proporción de 0,01 a 5% en peso, referido al contenido de titanio y al contenido de resina. Además se puede añadir
5 resinas melamínicas solubles en agua, poliamidas, resinas fenólicas, resinas hepoxídicas, sustancias similares a fin de mejorar con ello la estabilidad del barniz frente al calor.

Para la preparación del barniz aislante se hacen
10 reaccionar los participantes (1), (2) y (3) hasta una reacción fundamentalmente completa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 220°C durante 4 a 7 horas. Para ello es conveniente añadir un catalizador tal como acetato de plomo, acetato de zinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio y naftenato de plomo de la mezcla de partida,
15 a fin de que se aceleste la esterificación o la reacción de intercambio para la formación de ésteres. Se puede añadir también un disolvente tal como cresol, cilenol, o nafta disolvente antes o durante la reacción a fin de evitar la sublimación de las sustancias de partida y reducir la viscosidad del producto de reacción, Ya que tales disolventes como cresol, al calentarse, pueden evaporarse durante la reacción,
20 no se hallan contenidos en total en una solución acuosa del producto final. De esta manera la mezcla se lleva fundamentalmente de forma total a la reacción mediante calentamiento, hasta que la resina producida tiene un valor OH comprendido entre 170 y 250 (el valor OH indica la cantidad de KOH en mg, que se necesita para la neutralización del á-

cido acético juntamente con los derivados acetilizados de la resina, en cada caso referido a 1 g de la resina), a fin de que se impida la gelificación de la resina y el peso molecular de la resina obtenga el valor más elevado posible. Para
5 ello se concluye convenientemente la reacción, si la esterificación ha alcanzado un valor superior al 80% en relación con el valor OH teórico para una transformación completa del material de partida, midiéndose continuamente el valor OH del producto de reacción según procedimientos conocidos duran
10 te el desarrollo de la reacción.

Después de esto se introduce en la masa fundida ob-
tenida de la resina de poliéster paulatinamente un ácido tetra-
carboxílico aromático o su derivado, por ejemplo un dian-
hídrido. La reacción se efectúa a una temperatura superior
15 al punto de fusión de la resina del poliéster, sin embargo por debajo de la temperatura de sublimación del ácido tetra-
carboxílico o su derivado, a la que no se produce ninguna gelificación del producto de reacción. La temperatura oscila entre 130 y 220°C, preferentemente entre 170 y 205°C. Si el
20 ácido tetracarboxílico añadido o su derivado está completa-
mente disuelto y prosigue la polimerización, se concluye la reacción tan pronto como la viscosidad de la mezcla de reac-
ción empieza a aumentar. La reacción se interrumpe convenien
temente mediante adición de etilenglicol o glicerina, dilu-
25 yéndose por ello el producto de reacción y disminuyéndose al mismo tiempo la temperatura del sistema de reacción o en-
friándose tanto el sistema de reacción al sacarse repentina-
mente del reactor. Si se añade etilenglicol o similares, una

parte del etilenglicol o de la glicerina es activa como disolvente para el barniz juntamente con el agua, de tal manera que al secarse al horno origina una película con poca formación de burbujas.

5 La resina de poliéster obtenida con un índice de ácidos comprendido entre 70 y 100 (el índice de ácidos es la cantidad de KOH en mg, que se requiere para la neutralización de los radicales carboxilos en 1 g de resina) se dispersa en agua con agitación, neutralizándose los radicales carboxilos de posición final remanentes de la resina con amoníaco o una amina orgánica. Se obtiene de esta manera un barniz aislante acuoso con un contenido de resina de 30 a 40% en peso.

10 De las explicaciones generales precedentes resultan las siguientes ventajas fundamentales de la invención:

15 1) Ya que los barnices de poliéster convencionales contienen disolventes orgánicos tales como cresol, no se puede evitar la formación de gases de evaporación del disolvente orgánico correspondiente. Estos gases de evaporación son peligrosos para la salud durante el secado al horno. A diferencia de esto el barniz aislante según la invención utiliza agua como disolvente de tal manera que no se forman en absoluto gases de evaporación peligrosos para la salud.

20 2) El barniz aislante según la invención contiene resinas de poliéster solubles en agua con elevado peso molecular, que tienen una elevada estabilidad frente al calor y se obtienen a partir de un material de partida aromático. La película de barniz que se forma tiene propiedades de ais-

lamiento eléctrico considerablemente mejoradas, una estabilidad frente al calor mejorada y una estanqueidad y resistencia mejoradas frente a colorantes convencionales solubles en agua, que están preparados a partir de ácidos grasos o alcoholes insaturados.

5 3) El barníz aislante según la invención se da en un estado en el que la resina está distribuida uniformemente en agua como disolvente. Después de la aplicación y durante el secado al horno se forma primeramente una reticulación, después que el disolvente, es decir el agua, se ha evaporado completamente. En consecuencia los barnices aislantes según la invención forman una película muy buena con muy pocas burbujas, en comparación con barnices con disolventes orgánicos, que se endurecen inmediatamente después de la aplicación sobre una superficie formando reticulaciones, tan pronto como se evapora el disolvente.

La invención se explica detalladamente por medio de los siguientes ejemplos particulares:

EJEMPLO 1.

20 Juntamente con 150 g de nafta disolvente se alimentan 8 equivalentes de tereftalato de dimetilo, 10 equivalentes de etilenglicol, 3 equivalentes de trimetilolpropano y 10 g de una solución de naftenato de plomo al 15% en un matraz de 3 cuellos. La mezcla se calienta paulatinamente desde la temperatura ambiente hasta una temperatura elevada. 25 A una temperatura de 170°C tiene lugar una reacción durante 2,5 horas; tras un calentamiento adicional a 220°C se efectúa una vez más durante dos horas otra reacción. A continua-

ción se baja la temperatura a 170°C. A la resina de poliés-
 ter obtenida con un valor de OH de aproximadamente 230 se a-
 ñaden paulatinamente 4 equivalentes de dianhídrido piromeli-
 tico (llamado a continuación de forma resumida PNDA). A una
 5 temperatura de 170°C tiene lugar durante 10 minutos una reac-
 ción. Si la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta has-
 ta un valor correspondiente, se añaden 200 g de etilenglicol,
 para que se interrumpa la reacción. La resina de poliéster
 obtenida tiene un índice de ácidos de aproximadamente 85 y
 10 se vierte en agua con agitación disuelta en una solución a-
 cuosa de 1,6 moles de monoetanolamina, para obtenerse una so-
 lución de resina de poliéster con un contenido de resina de
 aproximadamente 30% de peso. A la solución acuosa de resina
 de poliéster se añaden 1% en peso de titanato de trietanol-
 15 mina, referido al peso de la resina, y menos de 0,5% en peso
 de diol-(4,7) de ácido 2,4,7,9-tetrametil-5-decínico así co-
 mo 1% en peso de polvo de goma a'rabiga, referido al peso de
 la solución, de tal manera que se obtiene un barniz.

Este barniz se aplica inmediatamente sobre un a-
 20 lambre de cobre recocido con 1,0 mm de diámetro se seca en
 una torre de recubrimiento de 7,2 m de largo a una tempera-
 tura de 380°C y a una velocidad de secado de 10 m/min. Se
 obtiene así un alambre para una bobina magnética con un espe-
 sor de película de 0,045 mm, cuya película carece de burbu-
 25 jas y tiene un buen aspecto. Las propiedades de este alambre
 son las siguientes:

Orificios de aguja (número /5 m)	0
Arrollamiento o bobina con el diámetro propio	Bueno

	Abrasión, rascado repetido (carga 700 g) (x)	24
	Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)	340
	(Carga transversal puntiforme 700 g)	
	Choque de calor (diámetro múltiple) (xx)	x 3 bueno
5	(200°C , durante 1 hora)	
	Voltaje de perforación (kV)	11,6.
	(x) la abrasión se determina mediante rascado repetido con una aguja que tiene una punta semiesférica de 0,3 mm de diámetro bajo una carga de 700 g a una temperatura de 10 a 30°C . Está indicado el número de movimientos de rascado hasta la abrasión de la capa.	
10	(xx) Para esta determinación se enrolla un alambre conductor recubierto sobre un núcleo, cuyo diámetro constituye un múltiplo entero del diámetro del conductor de la temperatura de calentamiento. El diámetro de núcleo menor en múltiplos del diámetro del conductor en el que no aparecen grietas en la capa se indica como valor de medida.	
15		

EJEMPLO 2.

Un barniz aislante con un contenido de resina de aproximadamente 35% en peso se prepara según el procedimiento del ejemplo 1 con la variante de que tras la adición de dianhídrido piromelítico y de la reacción de todo el sistema se ha efectuado un enfriamiento rápido para interrumpir la reacción. Tras la aplicación del barniz sobre un alambre de cobre recocido se obtiene un alambre para una bobina magnética con un buen aspecto al igual que en el ejemplo 1. Las propiedades del alambre son las siguientes:

Orificios de aguja (número /5 m) 0

	Enrollamiento con el diámetro propio	Bueno
	Abrasión, rascado repetido (carga 700 g)	21
	Temperatura media (°C)	335
	(Carga transversal puntiforme 700 g)	
5	Choque de calor (diámetro múltiple) (200°C, durante 1 hora)	x 3 bueno
	Voltaje de perforación (kV)	12,0

EJEMPLOS 3 a 12.

10 Un barniz aislante acuoso con un contenido de resina de aproximadamente 30% en peso se prepara según el procedimiento del ejemplo 1 utilizando las sustancias de partida indicadas en la Tabla I siguiente. El ejemplo comparativo 1 de la Tabla indica la composición de una resina de poliéster convencional, en la que tiene lugar la neutralización con una amina y no se forma ninguna solución acuosa de

15 la resina.

TABLA 1.

(Los valores numéricos indican pesos equivalentes).

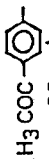
Componentes	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	Ejem- plo 11	Ejem- plo 12	Ejemplo com- parativo 1
Ácido dicarboxílico	8	7,5	8	8	5,5	7,0	5,5	7	4	6	7
		0,3									
	<p>Tereftalato de di- metilo</p>  <p><chem>H3COC-C6H4-COCCH3</chem></p> <p>Ácido isocianúrico</p>										
Otros ácidos carboxílicos	0,2										
Dioles primarios	10	9	10	9		8	6,0	4		9	5
					9				8		
Alcoholes alifáticos con una polivalencia de hasta 3											
								6	2		3,3
				1			4,0				
		3	3,5			1	2			1	
Ácido tetracarboxílico	4	4	4	3	4			3		5	
Aminas y otros	2	2	2			3	2,0	3,2	4,4	2,9	
				1,5	2,0	1,3					

TABLA 1.

(Los valores numéricos indican pesos equivalentes).

Componentes		Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6
Ácido dicarboxílico	Tereftalato de di- metilo	8	7,5	8	8
	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{COC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COCCH}_3 \end{array} $		0,3		
Otros ácidos carboxílicos	Ácido isocianúrico	0,2			
Dioles primarios	Etilenglicol	10	9	10	9
	Tereftalato de bisi- droxietilo				
Alcoholes alifáticos con una polivalencia de hasta 3	Glicerina				
	THEIC			3	1
	Trimetilolpropano	3	3,5		
Ácido tetracarboxílico	PMDA	4	4	4	3
	Anhidrido benzofente- tracarboxílico				
Aminas y otros	Monoetanolamina	2	2	2	
	Trietanolamina				1,5

1.

n-	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	Ejem- plo 11	Ejem- plo 12	Ejemplo com- parativo 1
	8	5,5	7,0	5,5	7	4	6	7
	9		8	6,0	4		9	5
		9				8		
					6	2		3,3
	1			4,0				
		1	2				1	
	3	4			3		5	
			3	3	3	8		
				2,0	3,2	4,4	2,9	
	1,5	2,0	1,3					

Estos barnices se aplican inmediatamente sobre un alambre de cobre recocido de la misma forma que en el ejemplo 1 y se secan a horno, de tal manera que se obtiene un alambre para una bobina magnética con un espesor de película de 0,045 mm, Asimismo la solución de resina de poliéster del ejemplo comparativo 1 con cresol como disolvente se aplica igualmente sobre un alambre de cobre recocido, y se seca al horno, de tal manera que se obtiene un alambre para una bobina magnética con un espesor de película de 0,045 mm.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 2.

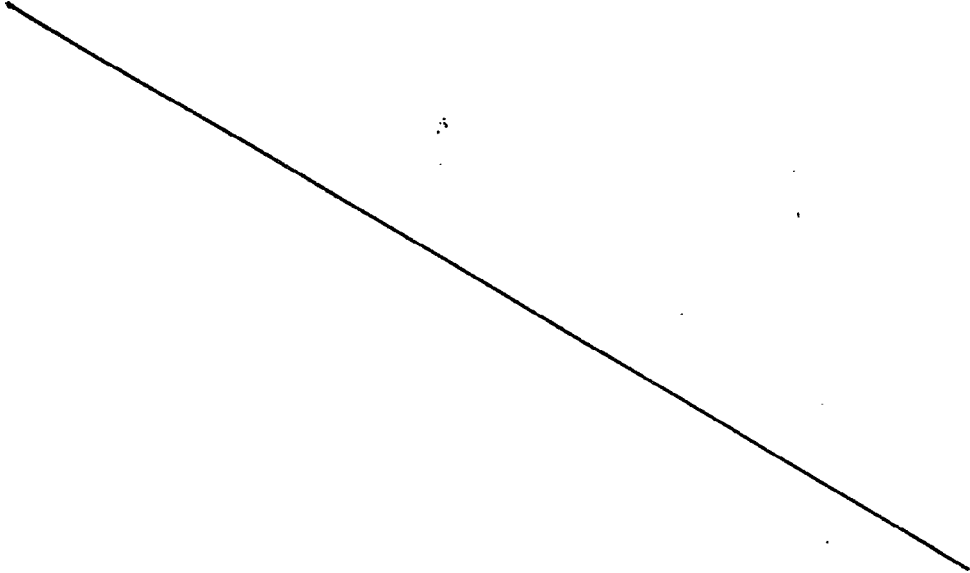
De la misma forma que en el ejemplo 1 se vierten 8 equivalentes de tereftalato de dimetilo, 10 equivalentes de etilenglicol, 3 equivalentes de trimetilolpropano y 4 equivalentes de PMDA juntamente con catalizadores en un matraz de tres cuellos. La mezcla se hace reaccionar con calentamiento. Durante la reacción tiene lugar una gelificación completa. En consecuencia esta reacción de resina no se puede utilizar en absoluto como barniz.

EJEMPLO COMPARATIVO 3.

20 De la misma forma que en el ejemplo 1 se utilizan 8 equivalentes de tereftalato de dimetilo, 10 equivalentes de etilenglicol y 3 equivalentes de trimetilolpropano, juntamente con 150 g de nafta disolvente en un matraz de 3 cuellos. La mezcla obtenida se hace reaccionar durante 2,5 horas a una temperatura de 170°C y además durante 2 horas a una temperatura de 220°C. En la resina de poliéster obtenida con un valor OH de aproximadamente 230 se vierten 4,5 equivalentes de anhídrido trimelítico. La mezcla de reacción se

hace reaccionar a una temperatura de 170°C durante 1,5 horas. Si la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta hasta un valor correspondiente, se añaden 200 g de etilenglicol para interrumpir la reacción. El producto de reacción obtenido se dispersa en agua disuelto en una solución de 2 moles de mono-
5 etanolamina, para obtener una solución acuosa con un contenido de resina de aproximadamente 30% en peso. De la misma forma que en el ejemplo 1 se vierten en la solución de resina titanato de trietanolamina, 2,4,7,9-tetrametil-5-decindiol-
10 -(4,7) y polvo de goma arábiga, de tal manera que se obtiene un barniz. Este barniz se aplica sobre un alambre de cobre recocido con 1,0 mm de diámetro y se seca al horno. El alambre para una bobina magnética obtiene una película que tiene un espesor no uniforme y un aspecto malo.

15 En la Tabla siguiente 2, están indicados los valores de ensayo de los alambres para bobinas magnéticas, que están recubiertas con barnices aislantes según los ejemplos 3 a 12 y los ejemplos comparativos 1 y 3



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

1. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, que consiste esencialmente en hacer reaccionar los siguientes participantes (1) un ácido dicarboxílico o tricarboxílico con su derivado, en los que un radical fácilmente sustituible con un radical alcoxi de un alcohol está enlazado a un radical carbonilo, siendo por lo menos el 95% de equivalente de este participante en la reacción un ácido dicarboxílico aromático o un derivado de tal, (2) un diol primario y (3) un alcohol alifático con por lo menos 3 radicales hidroxilos en proporciones según la relación:

$$\frac{a}{b+c} \left(1 + \frac{c}{b+c} \right) \leq 1 \quad \text{y} \quad \frac{a}{b+c} \geq 0,4$$

con a, b, c en cada caso como equivalentes el ácido dicarboxílico o tricarboxílico aromático o de sus derivados, del diol primario o del alcohol alifático, fundamentalmente de manera completa entre sí, haciendo reaccionar el producto de reacción con (4) un ácido tetracarboxílico aromático o un derivado de tal en una cantidad de $0,5 \left((b+c) - a \right) \leq d \leq 2 \left((b+c) - a \right)$ con d como equivalente del ácido tetracarboxílico aromático o de su derivado a una temperatura superior al punto de fusión del producto de reacción mencionado, sin embargo por debajo del punto de sublimación del ácido tetracarboxílico de su derivado evitando una gelificación durante el tiempo de reacción, no formándose gelificación alguna, y dispersándose a continuación el producto total en una solución acuosa, que contiene amoníaco o una amina orgánica.

2. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que después de la reacción del ácido tetracarboxílico aromático o de un dianhídrido de tal ácido se añade al sistema de reacción etilenglicol para interrumpir la reacción.

3. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza por el hecho de que el participante en la reacción (1) no contiene menos del 95% de equivalente de tereftalato de dimetilo y no más de 5% de equivalente de éster trimetílico de ácido cianúrico, refiriéndose el tanto por ciento de equivalente en cada caso a la cantidad del participante en la reacción (1).

4. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza por el hecho de que el participante en la reacción (1) no contiene menos del 95% de equivalente de tereftalato de dimetilo y no más del 5% de equivalente de un ácido dicarboxílico o de un derivado del mismo, que presenta en la molécula un anillo de imida, un anillo de hidantoína y/o un anillo de hidazopirrolodona, refiriéndose el tanto por ciento de equivalente en cada caso a la cantidad del participante en la reacción (1).

5. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 4, que se caracteriza por el hecho de que el participante en la reacción (1) contiene fundamentalmente tereftalato de dimetilo.

6. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por el hecho de que el diol primario del participante en la reacción (2) es etilenglicol.

5 7. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por el hecho de que el alcohol alifático con por lo menos tres radicales hidroxilos en el participante de la reacción (3) es éster tris-2-hidroxietílico de ácido
10 cianúrico.

8. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza por el hecho de que el alcohol alifático con por lo menos tres radicales hidroxilos del participante en
15 la reacción (3) es trimetilolpropano.

9. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por el hecho de que el ácido tetracarboxílico aromático o su derivado como participante en la reacción (4)
20 es dianhídrido piromelítico.

10. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza por el hecho de que el ácido tetracarboxílico aromático o su derivado como participante en la reacción (4)
25 es dianhídrido benzofenontetracarboxílico.

11. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 11, que se caracteriza por el hecho de que el producto total se dis-

persa en una solución acuosa, que contiene amoníaco o una amina orgánica volátil, con un valor de pH comprendido entre 5,0 y 8,0.

5 12. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 13, que se caracteriza por el hecho de que la amina orgánica es monoetanolamina.

10 13. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 12, que se caracteriza por el hecho de que el ácido tetracarboxílico aromático o su dianhídrido como participante en la reacción (4) se hace reaccionar hasta que el índice de ácidos del producto total oscila entre 70 y 100.

15 14. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según una de las reivindicaciones 1 a 13, que se caracteriza por el hecho de que a la solución final acuosa se añade quelato de titanio.

20 15. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 14, que se caracteriza por el hecho de que como quelato de titanio se añade titanato de treitanolamina, acetato de titanacetilo y/o una sal amónica de lactato de titanio.

25 16. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 14, que se caracteriza por el hecho de que a la solución acuosa como producto final se añade junto al quelato de titanio diol -(4,7) de ácido 2,4,7,9-tetrametil-5-decínico.

17. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso, según la reivindicación 14, que se caracteriza

por el hecho de que a la solución acuosa del producto final junto al quelato de titanio se añade polietilénóxido.

18. Procedimiento de preparación de un barniz aislante acuoso.

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

Barcelona, 12 de enero de 1978

ALSMALIBAR, S. A.

p.a.

