

5 JUL 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Concedido el Registro de acuerdo
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) ES (21)	NUMERO	470.317	(16) A1
(22)	FECHA DE PRESENTACION	30-5-78	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
EN 77 16 565	31 de mayo de 1.977	FRANCIA

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

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN BARNIZ A BASE DE RESINAS POLIESTERES O POLIESTERIMIDAS.

(71) SOLICITANTE (S)

Société Anonyme dite: ALSTHOM-ATLANTIQUE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

38, Avenue Kléber, 75784 PARIS CEDEX 16, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

Richard WAGNER

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de barnices que comprenden una resina poliéster obtenida por poliesterificación de al menos un ácido policarboxílico que comprende al menos un ciclo lactama pentagonal, ó un compuesto susceptible de engendrar dicho ácido, con al me
5 nos un polialcohol.

Se conocen barnices de este tipo, que se prestan perfectamente para el esmaltado de cables eléctricos. Sin embargo se disuelven en disolventes orgánicos a base de cresoles ó de
10 fenoles, eventualmente diluidos por un disolvente hidrocarbonado. Ahora bien los cresoles y los fenoles son entre los disolventes, los más contaminantes y son puestos de manifiesto en la clase I del reglamento anti-contaminación de Alemania Federal, que prescribe a este efecto un grado de concentración residual
15 máximo de 20 mg/m³ en los gases afluentes de los hornos de esmaltado. Además, los cresoles son disolventes costosos y su manipulación necesita, a causa de su agresividad, algunas precauciones tales como guantes, gafas, etc.

Sería por tanto ventajoso poder preparar barnices similares en solución en disolventes poco ó nada contaminantes, tales como agua ó disolventes acuosos.

Ya se han preparado resinas poliésteres ó poliesterimidias solubles en agua, por policondensación de ácidos policarboxílicos con polialcoholes, tales como dioles ó trioles, dejan
25 do en la mezcla reaccional, ó añadiendo a ésta al final de la reacción, un exceso de grupos carboxílicos, siendo a continuación éstos salificados mediante amoniaco ó una amina, lo que hace a la resina soluble ó parcialmente soluble en agua. Sin embargo estas resinas tienen índices de acidez elevados, del
30 orden de 40 a 100. La presencia de restos carboxílicos es des-

favorable para una buena adherencia sobre un substrato metálico cuando se las utiliza en el revestimiento de cables ó chapas metálicas. Además, la cantidad de amina necesaria para la salificación de los grupos carboxilos es relativamente importante; ahora bién las aminas generalmente empleadas, en particular para la fabricación de las resinas poliesterimidadas, son productos costosos.

La presente invención tiene como finalidad remediar los diversos inconvenientes anteriores, y procurar barnices a base de resinas poliésteres y/o poliesterimidadas disueltas en disolventes poco ó nada contaminantes, y preferentemente de forma parcialmente acuosos, pero con un pequeño índice de acidez que únicamente necesita una pequeña cantidad de amina para su salificación, y que permiten por este motivo obtener revestimientos muy adherentes sobre un substrato metálico, y que presentan además propiedades físicas y eléctricas al menos equivalentes a las de las resinas poliésteres y/o poliesterimidadas insolubles en agua.

Los barnices según la invención, del tipo que comprende una resina poliéster y/o poliesterimida obtenida por poliesterificación de al menos un ácido policarboxílico que comprende al menos un ciclo lactama pentagonal, ó un compuesto susceptible de engendrar dicho ácido, con al menos un polialcohol, se caracterizan porque comprenden como disolvente, un disolvente orgánico poco o nada contaminante, preferentemente en mezcla con agua cuando es miscible allí.

En efecto se ha podido comprobar que, contrariamente a las resinas poliésteres y poliesterimidadas en las que el ácido policarboxílico es al menos en parte ácido tereftálico ó ácido isoftálico, las resinas poliésteres y poliesterimidadas en

las que el ácido policarboxílico comprende al menos un ciclo lactama pentagonal, presentan una aptitud bastante superior para la disolución en agua ó los disolventes miscibles en agua.

5 Los barnices según la invención responden además preferentemente a las siguientes características:

- el disolvente es una mezcla de agua y de un codisolvente orgánico constituido al menos en parte de dimetilaminoetanol;

10 - el disolvente contiene además dimetilformamida;

- el disolvente contiene además metilglicol;

- el disolvente contiene además N-metilpirrolidona;

15 - el disolvente es un disolvente anhidro del grupo que comprende al menos un éster de alquilo y un éster ó éter de glicol;

20 - el ácido policarboxílico que comprende al menos un ciclo lactama pentagonal es un diácido lactama obtenido por condensación de dos moles aproximadamente de ácido itacónico, de uno de sus derivados de sustitución ó de sus ésteres, con un mol de una diamina que comprende un grupo amina primaria en cada extremidad de su cadena, y la proporción ponderal de diácido lactama en la mezcla reactiva sometida a la poliesterificación está comprendida entre el 30 y el 90 % en peso, y preferentemente el 70 % en peso, aproximadamente;

25 - el ácido policarboxílico que contiene al menos un ciclo lactama pentagonal es un diácido obtenido por condensación en proporciones sensiblemente equimolares de ácido itacónico, ó de uno de sus derivados de sustitución ó de sus ésteres, con un aminoácido, preferentemente con glicocola;

30 - comprende además una resina poliesterimida obteni-

da por poliesterificación de un ácido diimida que resulta de la condensación de dos moles aproximadamente de un poliácido aromático con al menos tres grupos carboxilos, de los cuales dos grupos en posición orto, ó de un compuesto susceptible de engendrar dicho ácido, con un mol de una diamina que comprende un grupo amina primaria en cada extremidad de su cadena;

- la proporción de diácido lactama en la mezcla reactiva sometida a la poliesterificación está comprendida entre 10 y el 40 %, y preferentemente el 30 % en peso aproximadamente, y la de diácido diimida comprendida entre el 20 y el 80 % en peso, y preferentemente el 40 % en peso aproximadamente;

- la poliesterificación es efectuada con una mezcla de al menos un diol y de al menos un triol, siendo la cantidad de diol en la mezcla reactiva, comprendida entre el 5 y el 20% en peso, y preferentemente el 10 % en peso aproximadamente, y la de triol comprendida entre el 10 y el 40 % en peso, y preferentemente el 20 % en peso aproximadamente;

- el polialcohol está constituido al menos en parte por trihidroxietilisocianurato.

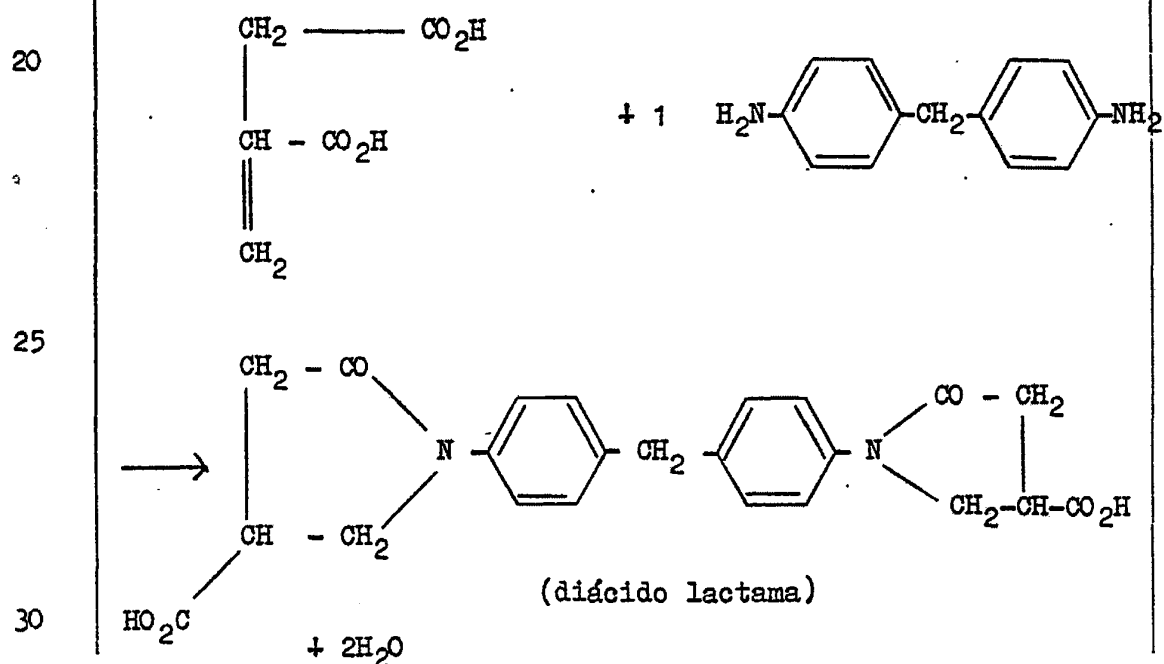
A continuación se describen, a título de ejemplos, variantes del procedimiento de preparación de resinas poliésteres ó poliesterimidadas y de preparación de barnices según la invención, así como el esmaltado de cables eléctricos con ayuda de dichos barnices, y las propiedades físicas, mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas de los esmaltes sobre cables obtenidos.

Ejemplo 1

En un matraz equipado de un agitador, de una columna Vigreux de un termómetro, y con una atmósfera de nitrógeno, se cargan 220,6 partes en peso de N-metilpirrolidona (que se de-

5 signará a continuación con la abreviatura NMP), y después con
 agitación, 138,8 partes en peso de metileno-dianilina (que se
 designará a continuación con la abreviatura MDA), 48,85 partes
 en peso de monoetilenoglicol, y 205,6 partes en peso de trihi-
 droxi-etil-isocianurato (que se designará a continuación con la
 abreviatura THEIC). Todas las proporciones serán indicadas
 igualmente a continuación en peso. Para obtener la disolución
 a 100° C se calienta. Se añaden entonces 182,15 partes de áci-
 do itacónico, 138,8 partes de MDA, 269 partes de anhídrido trime-
 10 lítico (que se designará a continuación con la abreviatura
 TMA) y 21 partes de tetrabutiltitanato (que cumple la misión
 de agente de reticulación y se designará a continuación con la
 abreviatura TBT) en 20 partes de xileno. Se calienta elevando
 la temperatura de 20° C por hora hasta 220° C. La destilación
 15 de agua comienza hacia los 130° C. Se eliminan en total 100,8
 partes de agua.

La condensación de ácido itacónico en metileno-diani-
 lina se efectúa según el esquema reaccional:



La resina así obtenida puede ser colada para obtener un sólido duro y que rompe, con una concentración del 80 % en peso en NMP. El índice de ácido de la resina es de 12, y su punto de goteo Ubbelohde de 120°C.

5 Esta resina puede ser puesta en solución como a continuación se indica. Se toman:

250 partes de la resina anterior

45 partes de dimetilformamida (DMF)

30 partes de 2-dimetilaminoetanol (DMAE)

10 45 partes de metil-glicol (MG)

130 partes de agua

2 partes del agente de reticulación lactato-titanato de amonio (vendido por la Sociedad Du Pont de Nemours con el nombre comercial Tyzorla)

15 10 partes del agente tenso-activo conocido con el nombre comercial Noramox CV15 (este agente tiene como finalidad asegurar un estado superficial perfecto en el empleo como esmalte).

20 Se obtienen 512 partes de barniz al 40 % de la base considerada. Su viscosidad es de 550 centipoises a 20°C.

Se pueden obtener resinas similares utilizando como diamina a condensar con ácido itacónico otra diamina diferente de la metilenodianilina, preferentemente una diamina aromática tal como diaminodifenilcetona, la diaminodifenilsulfona, éter diaminodifenílico, benzidina, etc. Asimismo, se pueden utilizar otros dioles ó trioles, tales como propileno-glicol, glicerol ó pentaeritritol, etc, y otros ácidos policarboxílicos, tales como anhídrido piromelítico.

25 Ejemplo 2

30 En un matraz equipado con un agitador, una columna

Vigrux y un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan: 20 partes de NMP, 48,85 partes de mono-etileno-glicol. Se calienta con agitación hasta 100°C y se añaden 138,8 partes de MDA, 182,15 partes de ácido itacónico, 205,6 partes de THEIC y 17,65 partes de TBT en 20 partes de xileno. Se sube progresivamente la temperatura de 20°C a la hora hasta 210°C. La destilación del agua comienza hacia los 130°C. La cantidad de agua eliminada es de 50,4 partes. Se enfría a 180°C y se añaden 86,9 partes de monoetileno-glicol. Se desciende la temperatura a 115°C y se añaden 269 partes de TMA y 20 partes de xileno. Se continúa el calentamiento a razón de 20°C por hora hasta 185°C aproximadamente. La cantidad de agua eliminada es de 17 partes aproximadamente. Se enfría a 130°C y se añaden 138,2 partes de MDA y 20 partes de xileno y después se continúa el calentamiento subiendo la temperatura de 20°C por hora hasta 210-220°C. La cantidad de agua eliminada es de 33,6 partes.

La resina así obtenida puede ser colada para obtener un sólido duro y rompiente a 89 % de concentración, con un índice de ácido de 10 y un punto de goteo UBBELOHDE de 145°C.

Esta resina puede ser puesta igualmente en solución como sigue:

134,5 partes de resina descrita anteriormente

25,1 partes de DMF

12 partes de DMAE

68,4 partes de agua

240 partes de barniz al 50 % de la base considerada

Su viscosidad es de 800 cps a 20°C.

Ejemplo 3

En un matraz equipado con un agitador, una columna

Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 116,3 partes de NMP y con agitación 43,95 partes de monoetileno-glicol. Se calienta a 100°C y se añaden 138,80 partes de MDA, 182,15 partes de ácido itacónico, 205,60 partes de THEIC, 8 partes de TBT, en 20 partes de xileno. Se eleva la temperatura hasta 195°C a razón de 20°C a la hora. La destilación del agua comienza hacia los 130°C. La cantidad total de agua eliminada es de 50,4 partes. Se enfría a 180°C y se añaden 4,90 partes de monoetileno glicol y 104,3 partes de NMP. Cuando la temperatura ha descendido a 110°C se añaden 138,80 partes de MDA y 269 partes de TMA. Se continúa el calentamiento a razón de 20°C a la hora hasta 220°C. La destilación comienza hacia los 140°C. La cantidad total de agua eliminada es de 50,4 partes.

La resina así obtenida puede ser colada para obtener un sólido duro y rompiente al 80 % de concentración y con un índice de acidez de 12 y un punto de chorreo UBBELOHDE de 117°C.

Esta resina puede igualmente ser puesta en solución como sigue:

112,5 partes de resina descrita anteriormente

31,5 partes de DMAE

156 partes de agua

300 partes de un barniz al 30 % de la base considerada. Su viscosidad es de 150 cps a 20°C aproximadamente.

Ejemplo 4

En un matraz equipado de un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 220,6 partes de NMP y 48,85 partes de monoetileno-glicol. Se calienta bajo agitación a 100°C y se añaden 138,8 partes de

MDA, 182,15 partes de ácido itacónico, 205,60 partes de THEIC, 3 partes de TBT en 20 partes de xileno, 3 partes de octoato de cerio, 0,15 partes de acetato de cinc, 138,8 partes de MDA, y 269 partes de TMA. Se sube la temperatura hasta 220°C a razón de 20°C a la hora. La destilación comienza hacia los 130°C. La cantidad total de agua eliminada es de 100,8 partes.

La resina así obtenida puede ser colada para obtener un sólido duro y rompiente a 80 % de concentración, con un índice de ácido de 16 y un punto de goteo UBBELOHDE de 111°C.

Esta resina puede igualmente ser puesta en solución como sigue:

A - 180 partes de la resina descrita anteriormente

32,25 partes de DMF

54 partes de DMAE

21,60 partes de monoetileno glicol

72,15 partes de agua

7,20 partes del agente tensoactivo Disperbyk de la Sociedad BYK Mallinckrodt.

367,2 partes de barniz al 40 % de la base considerada.

Su viscosidad es de 800 cps aproximadamente a 20°C.

B - 180 partes de la resina del ejemplo 4

32,40 partes de DMF

21,60 partes de DMAE

32,40 partes de Metil glicol

93,60 partes de agua

1,44 partes del agente reticulante Iyvor LA

7,20 partes del agente tensoactivo Noramox CV15

368,84 partes de un barniz al 40 % de la base considerada.

Su viscosidad es de 550 cps a 20°C.

Ejemplo 5

En un matraz equipado con un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 220,6 partes de NMP, 48,85 partes (0,787 moles) de monoetileno glicol. Se calienta bajo agitación a 100°C y se añaden 138,8 partes (0,7 moles) de MDA, 182,15 partes (1,4 moles) de ácido itacónico, 205,60 partes (0,787 moles) de THEIC, 3 partes de TBT en 20 partes de xileno, 3 partes de octoato de cerio, 0,15 partes de acetato de cinc, 138,8 partes (0,7 moles) de MDA, y 269 partes (1,4 moles) de TMA. Se sube la temperatura hasta 220°C a razón de 20°C por hora. La destilación comienza hacia los 130°C. La cantidad total de agua eliminada es de 100,8 partes. Se detiene la reacción cuando el punto de goteo UBBELOHDE es de 120°C. Se enfría y a 170°C se añaden 195,85 partes de DMF, a 150°C 195,85 partes de metil-glicol, a 130°C 130,55 partes de DMAE, a 115°C 565,75 partes de agua, a 60°C 8,7 partes de lactato-titanato de amonio y 43,5 partes de Noramox CV15.

Se obtiene un barniz al 40 % de la base considerada que tiene una viscosidad de 520 cps a 20°C.

Ejemplo 6

En un matraz equipado de un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 212,75 partes de NMP, 58,60 partes de (0,944 moles) de monoetileno-glicol. Se calienta con agitación a 100°C y se añaden 138,80 partes (0,7 moles) de MDA, 182,15 partes (1,4 moles) de ácido itacónico, 164,50 partes (0,63 moles) de THEIC, 3 partes de TBT en 20 partes de xileno, 3 partes de octoato de cerio, 0,15 partes de acetato de cinc, 138,80 partes (0,7 moles) de MDA y 269 partes (1,4 moles) de TMA. Se sube la temperatura

hasta 220°C a razón de 20°C por hora. La destilación comienza hacia los 130°C. La cantidad total de agua eliminada es de 100,8 partes.

La resina obtenida puede ser colada para conseguir un sólido duro y rompiente al 80 % de concentración, con un índice de ácido de 15 y un punto de goteo UBBELOHDE de 110°C.

Esta misma resina puede ser puesta igualmente en solución al igual que en el ejemplo 1 para obtener un barniz al 40 % de la base considerada, con una viscosidad de 530 cps a 20°C.

Ejemplo 7

En un matraz equipado con un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 225,7 partes de NMP, 52,75 partes (0,65 moles) de monoetileno glicol. Se calienta bajo agitación a 100°C y se añaden 138,8 partes (0,7 moles) de MDA, 182,15 partes (1,4 moles) de ácido itacónico, 222,05 partes (0,85 moles) de THEIC, 3 partes de TBT en 20 partes de xileno, 3 partes de octoato de cerio, 0,15 partes de acetato de cinc, 138,8 partes (0,7 moles) de MDA y 269 partes (1,4 moles) de TMA. Se sube la temperatura hasta 220°C a razón de 20°C por hora. La destilación comienza hacia los 130°C y la cantidad total de agua eliminada es de 100,8 partes.

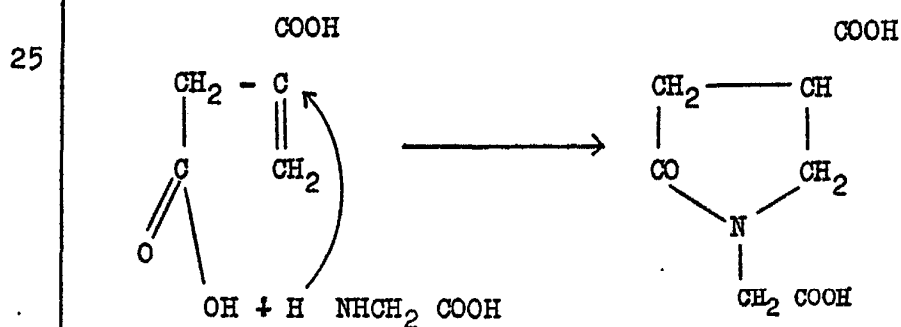
La resina así obtenida puede ser colada para obtener un sólido duro y rompiente al 80 % de concentración con un índice de ácido de 12 y un punto de goteo UBBELOHDE de 118°C.

Esta misma resina puede ser puesta igualmente en solución al igual que en el ejemplo 1 para obtener un barniz al 40 % de la base considerada, con una viscosidad de 560 cps a 20°C.

Ejemplo 8

En un matraz equipado de un agitador, de una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 80 partes de NMP, y 48,8 partes (0,787 moles) de monoetileno glicol. Se calienta bajo agitación a 90°C y se añaden 91 partes (0,7 moles) de ácido itacónico y después 52,5 partes (0,7 moles) de glicocola. Se continúa el calentamiento hasta 110°C y se añaden 205,6 partes (0,787 moles) de THEIC. Se calienta a 140°C aproximadamente hasta la eliminación de 15 partes de agua. Se añade como catalizador 3 partes de un complejo de ferrocenato de plomo y de hexametilendiamina, y después en pequeñas porciones la mezcla de 138,8 partes (0,7 moles) de MDA y 269 partes (1,4 moles) de TMA. Duración de la adición 1 hora 30 minutos aproximadamente. Al final de la adición (MDA, TMA), se calienta a 160°C para completar la agitación. A continuación se calienta progresivamente (20°C por hora) hasta 220°C. La cantidad de agua eliminada es de 88,2 partes. Se detiene la reacción cuando la resina tiene un punto de goteo UBBELOHDE de 139°C; el índice de ácido es entonces de 29. La resina así fabricada se presenta en forma de un sólido duro y rompiente al 90 % en NMP.

La condensación del ácido itacónico con glicocola se efectúa según el esquema reaccional siguiente:



La resina puede ser diluida como sigue:

42,1 partes de la resina descrita anteriormente

20 partes de NMP

10 partes de DMF

5 6 partes de DMAE

10 partes de MG

45 partes de agua

135,1 partes de un barniz al 30 % de la base considerada.

10 Se pueden obtener resinas similares utilizando como aminoácido a condensar con glicocola otro aminoácido, preferentemente alifático, tal como ácido aminopropiónico, ácido aminocaprílico, etc.

Ejemplo 9

15 En un matraz equipado de un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan:
241,13 partes de NMP, 78,21 partes (1,26 moles) de monoetileno glicol, 92,09 partes (1 mol) de glicerol, y después bajo agitación y a 60°C, 407,42 partes (2,55 moles) de MDA, 534,71 partes (4,11 moles) de ácido itacónico y 1,1 partes de TBT en 20 partes de xileno. Se calienta a 220°C a razón de 20°C por hora. 20 La destilación comienza hacia los 120°C. La cantidad total de agua eliminada es de 147,96 partes.

La resina así obtenida está al 80 % en NMP y tiene un punto de goteo de UBBELOHDE de 78°C.

25 Esta resina puede ser puesta en solución como se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 10

30 En un matraz equipado de un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan
283,4 partes de NMP, 78,21 partes (1,26 moles) de monoetileno-

-glicol y después, bajo agitación y a 60°C, se añaden 261,24 partes (1 mol) de THEIC, 407,42 partes (2,055 moles) de MDA, 534,71 partes (4,11 moles) de ácido itacónico y 1,3 partes de TBT en 20 partes de xileno. Se calienta a 220°C a razón de 20°C a la hora. La destilación comienza hacia los 120°C. La cantidad total de agua eliminada es de 147,96 partes.

La resina así obtenida está al 80 % en NMF y tiene un punto de goteo de 91°C.

Esta resina puede ser puesta en solución como se ha descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 11

En un matraz equipado con un agitador, una columna Vigreux, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno, se cargan 27,9 partes (0,45 moles) de monoetileno glicol, 20 partes de xileno, y después en agitación y a 80°C 183 partes (0,7 moles) de THEIC, 75 partes (1 mol) de glicocola, 130 partes (1 mol) de ácido itacónico y una parte de catalizador (complejo fenato de plomo-hexametilenodiamina al 25 % en cresol); se calienta a 200°C a razón de 20°C por hora. La destilación comienza hacia los 130°C. La cantidad total de agua eliminada es de 54 partes.

La resina así obtenida tiene un punto de goteo UBBE-LOHDE de 129°C.

Esta resina puede ser puesta en solución como sigue:

- 40 partes de resina descrita anteriormente
- 9 partes de DMF
- 9 partes de Metil glicol
- 6 partes de DMAE
- 36 partes de agua
- 1 parte de Tyzor IA

5 partes de Noramox CV 15

106 partes de barniz al 40 % de la base considerada.

5 Un cable de cobre de 0,8 mm de diámetro es barnizado con ayuda de las soluciones descritas en los ejemplos 1 a 11, en un horno vertical de barnizar cables metálicos de 3,6 m de longitud, que posee 4 zonas de calentamiento a 210, 330, 460 y 360°C, en 6 aplicaciones continuas.

Los controles realizados sobre el cable esmaltado son los siguientes:

10 Ensayo nº 1: medida del sobreespesor (norma CEI art 4)

Se realiza sobre 5 muestras con un micrómetro de precisión. Se mide en primer lugar el diámetro del conductor aislado y después el del cable obtenido por decapado. Se calcula el término medio de los cinco resultados.

15 Ensayo nº 2: flexibilidad del cable esmaltado (norma CEI art 8-1)

20 Se efectúan arrollamientos sobre mandriles de diámetros iguales a un número entero de veces el diámetro normal del cable, antes y después del alargamiento del 10, 20 y 30 %. En este último caso, el arrollamiento sobre un diámetro define una excelente flexibilidad

Ensayo nº 3: adherencia (norma CEI art 8-2)

25 Este ensayo consiste en alargar bruscamente el cable esmaltado hasta la ruptura. No deben aparecer resquebrajaduras.

Ensayo nº 4: adherencia a la torsión (norma VSM 23.713, NOV. 1.956)

30 Este ensayo se efectúa conforme a la norma VSM 23.713, NOV. 1.956. Consiste en torcer un cable esmaltado de un metro de longitud sobre sí mismo después de haber rascado

una generatriz. Se cuenta el número de vueltas necesario para llegar al desprendimiento del esmalte.

Ensayo nº 5: Resistencia a la abrasión

Se dispone de dos métodos de medidas que dan resultados sin comparación posible entre sí.

1) Método vaivén (norma CEI 251-1 art 11)

La resistencia a la abrasión se caracteriza por el número de ciclos de vaivén efectuados por un pequeño cilindro de acero pulido de 0,4 mm de diámetro apoyado sobre el cable esmaltado con una carga función del diámetro del cable, antes de que se gaste la capa de esmalte.

2) Método unidireccional (norma NEMA NW 1.000 parte 3 sección 3-2 y 22-4-2)

La medida de la resistencia a la abrasión es dada por la carga en gramos necesaria para desgastar el esmalte durante una rascadura con ayuda de una aguja de acero de 0,23 mm de diámetro, apoyada sobre el cable con una fuerza creciente durante su desplazamiento. Se toma la media de seis ensayos con dos muestras rascadas cada una en tres generatrices a 120°.

Ensayo nº 6: Resistencia a los disolventes (norma CEI 251-1 art 12)

Se mide la dureza lapiz del esmalte después de la inmersión de 30 mm en la mezcla xilol 30 %-butanol 10 %-white spirit 60 % llevada a 60°C.

Ensayo nº 7: Ensayo de termoplasticidad (norma CEI 251-1 art 10)

Dos cables son colocados en cruz en un bloque calentador llevado a una temperatura dada y regulada a $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Después de un minuto de recalentamiento, se aplica una carga en el punto de cruce de los cables.

La temperatura de reblandecimiento del esmalte es superior ó igual a la temperatura del bloque si el aislamiento no se destruye al cabo de dos minutos. Se detecta el cortocircuito mediante una tensión de 100 V aplicada permanentemente entre los dos cables.

Se hace variar la temperatura del bloque hasta que el comportamiento bajo la carga sea inferior a 2 minutos.

Ensayo nº 8: Choque térmico

Arrollamiento de cable esmaltado, efectuados sobre mandriles de diámetro creciente de 1 a 6 veces el diámetro nominal del cable, se llevan 1/2 h ó 1 h a una temperatura elegida según la clase del esmalte. El cable puede sufrir un alargamiento previo en algunos casos. Se anota el diámetro más pequeño en el que no aparecen resquebrajaduras tras la observación con ayuda de una lupa de aumento 8.

Ensayo nº 9: Rigidez dieléctrica (norma CEI 251-1 art 13)

La medida se realiza sobre torsionados fabricados según la norma CEI. Los valores indicados se obtienen estableciendo la media de 5 ensayos. Para los diámetros 0,315 y 0,800 mm, el torsionado mide 125 mm, y comprende respectivamente 23 vueltas efectuadas bajo 1,70 N y 8 vueltas bajo 13,50 N.

Ensayo nº 10: Tangente del ángulo de pérdidas (norma CEI 251-1 art 19)

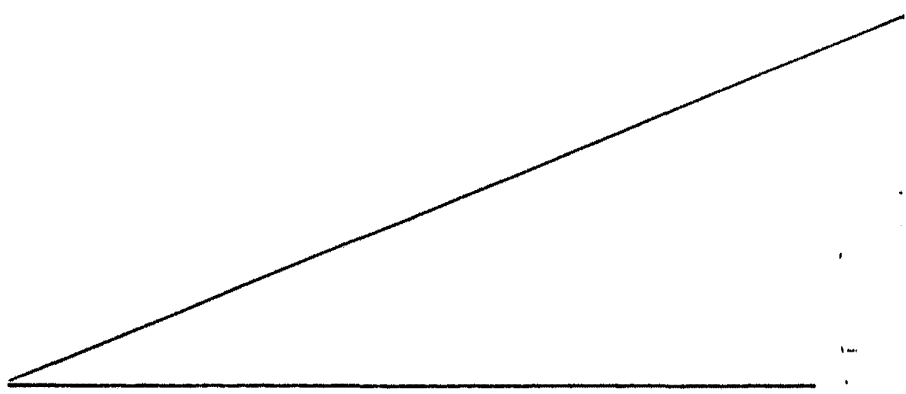
Se mide la tgS por el método descrito en la norma CEI a la frecuencia de 1 kHz, sobre un cable esmaltado en forma de U, en una cuba que contiene mercurio. Algunas medidas son hechas a 50 Hz.

La tabla de resultados de esmaltado se dá a continuación:

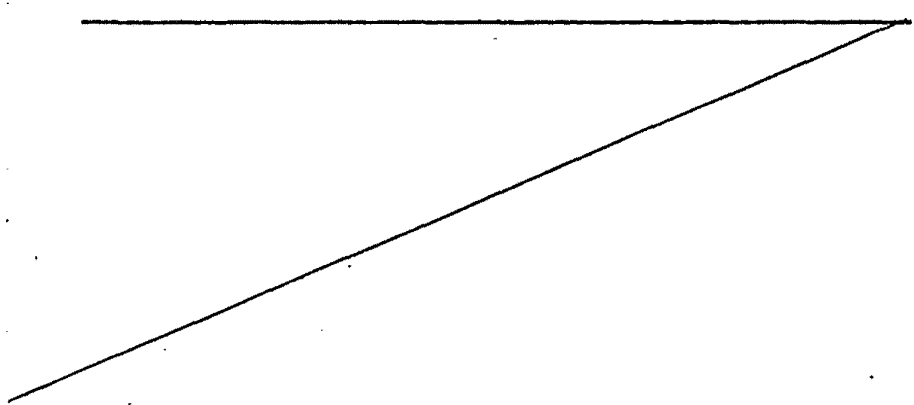
<u>Ejemplo</u> <u>7</u>	<u>Ejemplo</u> <u>8</u>	<u>Ejemplo</u> <u>9</u>	<u>Ejemplo</u> <u>10</u>	<u>Ejemplo</u> <u>11</u>
liso bri llante	liso bri llante	liso bri llante	liso bri llante	liso bri llante
oscuro claro	claro	claro	claro	claro
0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
68	69	68	68	68
1Ø	1Ø	1Ø	1Ø	1Ø
2Ø	2Ø	1Ø	2Ø	2Ø
buena	buena	buena	buena	buena
430t	450t	430t	450t	450t
50	50	50	40	50
1300	1200	1200	1200	1300
4H	4H	3H-4H	4H	4H
3H 4H	3H 3H	3H 3H	3H 3H	3H 3H
bueno	bueno	bueno	bueno	bueno

CONTINUACION

<u>Propiedades termicas</u>	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>
Ensayo n° 7				
Termoplasticida	310°C	310°C	310°C	320°C
Ensayo N° 8 Choque térmico 1/2 h a 200°C	2Ø	2Ø	2Ø	2Ø
<u>Propiedades eléctricas</u>				
Ensayo n° 9 Rigided dieléctrica (V a 1/100 de mm)	1300V	1250V	1300V	1300V
Tangente del ángulo de pérdida (4V a 1000 Hz)				
Ensayo n° 10	170°C	167°C	168°C	170°C



<u>Ejemplo</u> <u>5</u>	<u>Ejemplo</u> <u>6</u>	<u>Ejemplo</u> <u>7</u>	<u>Ejemplo</u> <u>8</u>	<u>Ejemplo</u> <u>9</u>	<u>Ejemplo</u> <u>10</u>	<u>Ejemplo</u> <u>11</u>
330°C	330°C	350°C	365°C	300°C	340°C	330°C
2Ø	2Ø	2Ø	2Ø	3Ø	3Ø	3Ø
1300V	1300V	1400V	1350V	1300V	1300V	1200V
170°C	160°C	175°C	170°C	155°C	155°C	150°C



Se hace notar el excelente deslizamiento de los cables esmaltados realizados con estos barnices.

La gran solubilidad de estas resinas permite solubilizarlas sin utilizar aminas, en disolventes no contaminantes del tipo éster y/o éter de glicol.

Este tipo de fórmula tiene la ventaja de evitar una gran contaminación de la atmósfera cuando se desechan los disolventes quemados a la atmósfera.

Otros disolventes pueden citarse: benzoato de metilo, adipato de metilo, 2 nitro-propano, carbonato de propileno y de etileno, DMF, NMP, etc.

Ejemplo no limitativo de dilución:

250 partes de resina descrita en el ejemplo 1

113 partes de benzoato de metilo

37 partes de xileno

400 partes de un barniz al 50 % de la base considerada que tiene una viscosidad a 20° C de 1.100 cps.

Este barniz presenta un doble interés:

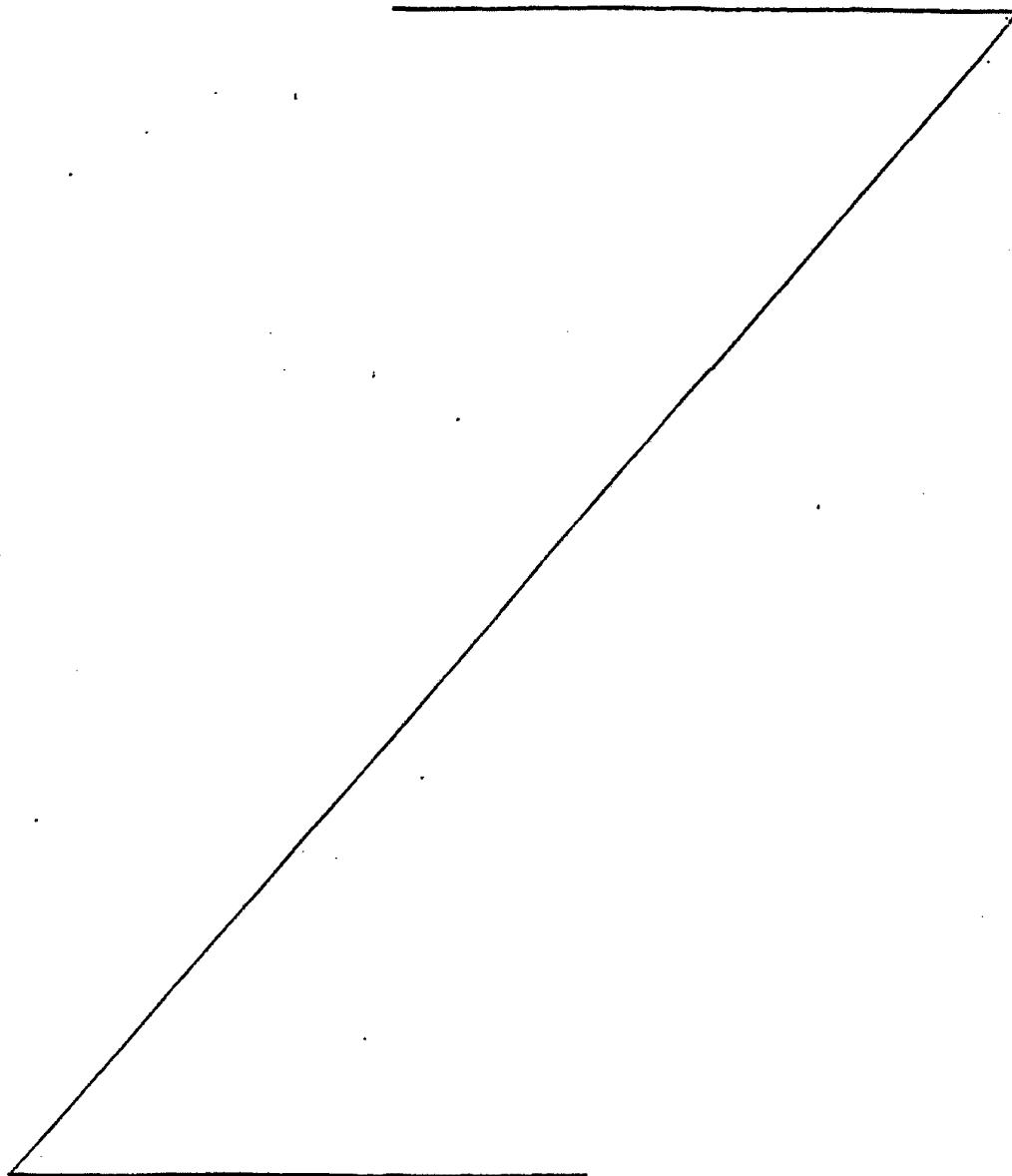
- contaminación muy limitada, disolventes juzgados no contaminantes
- barniz muy concentrado que puede ser esmaltado tal cual.

Aunque las formas operatorias de preparación que acaban de describirse parezcan preferibles, es evidente que podrán aportarse diversas modificaciones sin salir del marco de la invención, pudiendo ser, algunas operaciones, algunos reactivos ó algunos disolventes ó aditivos, sustituidos por otros que procuren el mismo resultado técnico. En particular, el ácido itacónico podría ser sustituido por uno de sus ésteres.

Las resinas definidas anteriormente resultan particularmente convenientes para la fabricación de esmaltes aislantes.

tes para cables eléctricos, pero igualmente se aplican en la preparación de películas aislantes, láminas y masas de moldeo, en particular para la utilización en electrotenia.

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



REIVINDICACIONES

5 1º.- Procedimiento para la obtención de barnices a base de resinas poliésteres ó poliesterimidadas, caracterizado porque comprende poliesterificar al menos un ácido policarboxí-
lico que comprende al menos un ciclo lactama pentagonal, ó un compuesto susceptible de engendrar dicho ácido, con al menos un polialcohol, preparándose dicho ácido policarboxílico por condensación de ácido itacónico, ó de uno de sus derivados de sustitución ó de sus ésteres, con una amina primaria que com-
10 prende además otro grupo amino primario ó un grupo carboxilo en su extremidad de cadena.

15 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido policarboxílico, que comprende al menos un ciclo lactama pentagonal, es un diácido lactama obtenido por condensación de dos moles aproximadamente de ácido itacónico, ó de uno de sus derivados de sustitución ó de sus ésteres, con un mol de una diamina que comprende un grupo amina-primaria en cada extremidad de su cadena, y porque la proporción ponderal de diácido lactama en la mezcla reactiva sometida a
20 la poliesterificación está comprendida entre 30 y 90 % en peso, y preferentemente el 70 % aproximadamente en peso.

25 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido policarboxílico, que contiene al menos un ciclo lactama pentagonal, es un diácido obtenido por condensación en proporciones sensiblemente equimolares de ácido itacónico, ó de uno de sus derivados de sustitución ó de sus ésteres, con un aminoácido, preferentemente con glicocola.

30 4º.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se combina además una resina poliesterimida, obtenida por poliesterificación de un diácido diimi

da resultante de la condensación de dos moles aproximadamente de un poliacido aromático con al menos tres grupos carboxilos, de los cuales dos grupos están en posición orto, ó de un compuesto susceptible de engendrar dicho ácido, con un mol de una diamina que comprende un grupo amina primaria en cada extremidad de su cadena.

5
10
15
20
25
30

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la proporción de diácido lactama en la mezcla reactiva sometida a la poliesterificación, está comprendida entre 10 y 40 % en peso, y preferentemente el 30 % aproximadamente en peso, y la de diácido diimida comprendida entre 20 y 80% en peso, y preferentemente el 40 % en peso aproximadamente.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la poliesterificación se efectúa con una mezcla de al menos un diol y de al menos un triol, estando comprendida la cantidad de diol en la mezcla reactiva entre 5 y 20 % en peso, y preferentemente el 10 % en peso aproximadamente, y la del triol comprendida entre el 10 y el 40 % en peso, y preferentemente el 20 % en peso aproximadamente.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polialcohol está constituido al menos en parte por trihidroxietilisocianurato.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se agrega como disolvente un disolvente orgánico poco ó nada contaminante, preferentemente en mezcla con agua cuando es miscible allí.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el disolvente es una mezcla de agua y de un co-disolvente orgánico constituido al menos en parte de dimetilaminoetanol.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente contiene además dimetilformamida y/o metilglicol y/o N-metilpirrolidona.

5 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente es un disolvente anhidro del grupo que comprende al menos un éster de alquilo y un éster ó un éster de glicol.

10 12ª.- Procedimiento para la obtención de un barniz a base de resinas poliésteres o poliesterimidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

4 de JUL. 1978

Société Anonyme dite: ALSTHOM-ATLANTIQUE

I. M. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑAS
Director J. Suarez Linares