

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 470.687	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	9.6.78	

**PATENTE DE INVENCION**

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
806,600	15.6.77	ESTADOS UNIDOS
807,067	16.6.77	ESTADOS UNIDOS
869,140	13.1.78	ESTADOS UNIDOS
876,520	9.2.78	ESTADOS UNIDOS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA DETECTAR SOBRECALENTAMIENTOS EN UN APARATO ELECTRICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
GENERAL ELECTRIC COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1 River Road - Schenectady, New York 12305 - ESTADOS UNIDOS		
72 INVENTOR (ES)		
Jimmy Lynn Webb y Woodfin Vaughan Ligon, J., ambos de nacionalidad estadounidense		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

1  
5  
10  
15  
Se describe un sistema para detectar la composición  
térmica de recubrimientos de resinas orgánicas que puede  
ser utilizado para localizar las averías que se producen  
en los aparatos eléctricos, basándose en el uso de una pe-  
queña cantidad de un material químico marcador. El compuesto  
químico marcador puede ser fácilmente extraído de las partí-  
culas generadas por la descomposición térmica del recubri-  
miento resinoso orgánico por extracción de las partículas  
con un disolvente orgánico y análisis del extracto en un  
cromatógrafo de gases utilizando un detector de captura  
eléctronica. Se han encontrado resultados útiles cuando se  
emplean ciertos compuestos orgánicos aromáticos halogenados,  
tales como N-alquil-tetrahalo-ftalimidias, que pueden utilizar  
se en la resina que forma partículas a concentraciones de so-  
lamente 0,01 % en peso.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20  
25  
Esta invención se refiere a un sistema detector térmico  
útil para localizar las averías en los aparatos eléctricos,  
tales como en los aparatos útiles en la generación de ener-  
gía eléctrica, haces de cables de control en centrales nuclea-  
res, complejos de conexión de intercambios telefónicos y mo-  
tores eléctricos y a composiciones útiles en dicho sistema.  
Más especialmente, esta invención se refiere al uso de cier-  
tos compuestos químicos marcadores, tales como N-organo-fta-  
limidas poli-haloaromáticas, que pueden ser empleados a con-  
centraciones extraordinariamente bajas como huellas dactila-  
res, en recubrimientos aislantes de resinas orgánicas.

30  
En la patente estadounidense 3.427.880 de Grobel y cola-  
boradores, asignada al mismo asignatario que esta invención,

1 sobre Detector de Sobrecalentamiento para Máquinas Eléctri-  
cas Enfriadas por Gas, se describe el uso de un detector  
de partículas de cámara iónica para detectar el calentamien-  
to excesivo de los componentes enfriados de gas de un gene-  
5 rador eléctrico. La sobrecalentación local de las piezas  
del núcleo del estator de una dinamo eléctrica enfriada por  
gas, como las laminaciones del estator, puede ser detectada  
utilizando un detector de partículas de cámara iónica y un  
indicador que muestra la presencia de humos. Se sugirieron  
10 ciertos materiales de recubrimiento, como poliestireno, po-  
li(metacrilato de metilo), etc, que daban un aviso previo  
cuando se alcanzaban temperaturas del orden de 230 a 240°C.  
También se sugirió que el uso de una pintura indicadora de  
la temperatura que cambiaba de color del amarillo al marrón  
15 a 235°C permitiría al operario localizar donde se había  
generado el material en partículas. Otra publicación "Aviso  
Inmediato de Sobrecalentamiento Local en Máquinas Eléctricas  
por Detección de los Productos de Pirólisis", que fué pre-  
sentada en el Institute of Electrical and Electronic Engi-  
20 neers, Powder Engineering Society, en la reunión de verano  
celebrada el 19 de Julio de 1972, por C. Carson y colabora-  
dores, sugería que el análisis espectrométrico de masas y  
el análisis cromatográfico de gases podría ser utilizado pa-  
ra indicar la zona donde se estaba produciendo un sobrecala-  
25 lentamiento local en un aparato eléctrico mediante el uso  
de recubrimientos selectivos. Diversos productos de piróli-  
sis, como barniz fenólico, compuestos prensados de vidrio  
epoxi, caucho de silicona, etc, presentaban diversos picos  
en el espectrómetro de masas y en la cromatografía de gases.  
30 Se requirieron nuevos estudios para diferenciar e identifi-

1 car claramente las partículas procedentes de las corrientes  
gaseosas, como hidrógeno o helio, utilizadas para enfriar  
los aparatos eléctricos. Era prácticamente imposible local-  
5 lizar específicamente el área donde se generaban las parti-  
culas en el aparato eléctrico, debido a la complejidad de  
la mezcla que normalmente contenía varios materiales de fon-  
do generados continuamente en las condiciones de operación  
normales.

10 Nuevas investigaciones del problema de preparar compo-  
siciones útiles para formar recubrimientos térmicos suscep-  
tibles de formar partículas en los aparatos eléctricos con  
objeto de localizar las sobrecalentamientos locales, han si-  
do descritas por Forte y colaboradores, patente estadouni-  
15 dense 3.982.225 y Smith y colaboradores, patentes estadouni-  
denses 3.973.438 y 439. Smith y colaboradores propusieron  
compuestos químicos particulares, como ácido malónico y  
acetilacetatos metálicos como compuestos para formar un  
recubrimiento térmico formador de partículas a una tempera-  
20 tura determinada, tal como 125°C o 90-180°C. Se sugirieron  
unas concentraciones de 5 a 200 partes de los compuestos  
antes mencionados por cada 100 partes de la resina portado-  
ra. Además, también podía utilizarse en la composición un di-  
solvente orgánico. Por razones obvias, resultaba altamente  
25 improbable que estos materiales de recubrimiento fueran fac-  
tibles en las condiciones de operación reales de un aparato  
eléctrico, tal como un generador de turbina, que debe ser  
mantenido en un ambiente crítico controlado, y esencialmente  
exento de contaminantes. En el artículo " Chemical Monito-  
ring of Hydrogen Cooled Turbine Generators Brought Up To  
30 Date", por Sexton y colaboradores, Rotating Machinery,

1 42AIC75, Sección 7-401-7-406, se ha sugerido que podían  
emplearse compuestos sacrificatorios cuidadosamente formu-  
lados, capaces de formar partículas a una temperatura com-  
prendida entre 100 y 130°C, para dar una indicación de la  
5 localización específica dentro de la máquina donde estaba  
teniendo lugar un sobrecalentamiento o de formar partículas  
a una temperatura 70 a 100°C inferior a la de los materia-  
les orgánicos normales. Los esfuerzos para conseguir estos  
resultados, basándose en las indicaciones antes mencionadas,  
10 no tuvieron éxito porque en muchos casos era difícil iden-  
tificar específicamente el compuesto químico marcador a no  
ser que se emplearan altas concentraciones para superar  
la interferencia del fondo en las partículas, lo que creaba  
problemas de contaminación. Además, si el compuesto se va-  
15 porizaba a una temperatura demasiado baja, invariablemente  
sería liberado del recubrimiento de resina formadora de par-  
tículas térmicamente durante una operación prolongada a tem-  
peraturas normales, debido a su volatilidad. Además, era  
difícil diferenciar los compuestos sacrificatorios de otros  
20 compuestos sacrificatorios cuando se aplicaban diferentes  
compuestos sacrificatorios o "marcadores" sobre diversos  
puntos del aparato eléctrico.

Esta invención se basa en el descubrimiento de que cier-  
25 tos compuestos aromáticos polihalogenados o compuestos ali-  
fáticos polifluorados, con una temperatura de descomposición  
química por lo menos 100°C más alta que la temperatura de  
formación de partículas de la matriz de resina orgánica,  
pueden ser detectados a niveles extraordinariamente bajos  
de concentración cuando se utiliza un cromatógrafo de gases  
30 equipado con un detector de captura electrónica o un detec-

1 tor microculombimétrico.

5 Esta invención proporciona un sistema de detección  
térmica para aparatos eléctricos, que comprende un monitor  
adecuado para detectar partículas de humo, medios colectores  
para separar dichas partículas de humo para su análisis y una resina orgánica formadora de partículas térmicamente aplicada sobre diversas superficies del aparato eléctrico, en el que se utiliza una serie de por lo menos dos marcadores químicos diferentes respectivamente sobre superficies diferentes del aparato eléctrico, a una concentración en el recubrimiento de resina orgánica formadora de partículas térmicamente comprendida aproximadamente entre 0,01 y 0,5 % y se caracterizan por presentar una volatilidad equivalente a la una parafina alifática C<sub>24-45</sub> y están seleccionados entre compuestos orgánicos aromáticos policlorados, compuestos orgánicos aromáticos polifluorados y compuestos orgánicos alifáticos polifluorados, capaces de resistir a la descomposición química hasta temperaturas de por lo menos 100°C por encima de la temperatura de formación de humos de la resina orgánica formadora de partículas térmicamente y donde cada marcador químico puede ser fácilmente distinguido del otro marcador químico cuando se utiliza en la resina orgánica formadora de partículas térmicamente y se recoge con las partículas de resina orgánica obtenidas en los medios colectores y se analiza como extracto en un disolvente en un cromatógrafo de gases provisto de un detector de captura electrónica o de un detector microculombimétrico y se identifica como un miembro de la serie total de marcadores químicos utilizados en el aparato eléctrico para establecer la situación de las partículas de re-

10

15

20

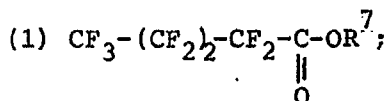
25

30

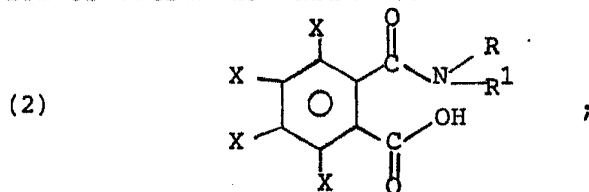
1 sina orgánica generadas en el aparato eléctrico.

Los compuestos químicos marcadores útiles en esta invención tienen una volatilidad del orden de la de una parafina alifática C<sub>24-45</sub> Y comprenden los siguientes compuestos:

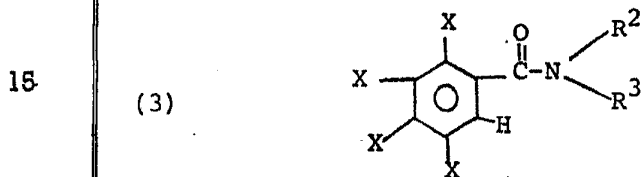
5 (1) Compuestos orgánicos alifáticos polifluorados de fórmula general:



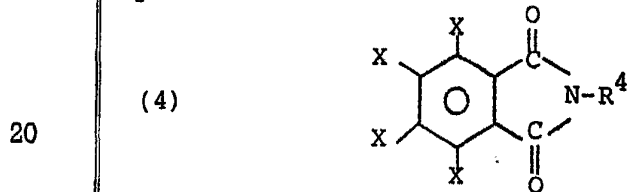
10 ácidos tetrahalofterálicos de fórmula:



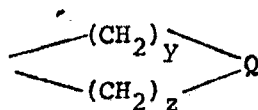
tetrahalobenzamidas de fórmula:



y tetrahalofterálimidas de fórmula



25 donde X es un átomo de flúor o cloro, R y R<sup>1</sup> están seleccionados independientemente entre radicales alquilo C<sub>1-23</sub>, que juntos totalizan de 12 a 24 átomos de carbono, radicales cicloalquilo C<sub>6-20</sub> y radicales heterocíclicos donde el radical heterocíclico divalente unido a N de fórmula (2) responde a la fórmula:



30 donde Q está seleccionado entre -O-, -S- y -SO<sub>2</sub>- e y y z son números enteros con un valor de 1 a 23 inclusive, mien-

1 tras que unidos suman de 12 a 24;  $R^2$  y  $R^3$  están seleccionados  
entre radicales alquilo y cicloalquilo como los definidos  
anteriormente para R y  $R^1$ ;  $R^4$  está seleccionado entre alqui-  
5 lo  $C_{6-20}$ , cicloalquilo y  $-R^5QR^6-$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  están selec-  
cionados entre alquilo  $C_{2-13}$  y juntos totalizan alquilo  
 $C_{4-15}$ ; Q es el definido anteriormente;  $R^7$  es un radical ali-  
lo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo y n es un número entero de 1 a 12.

10 Los radicales, R,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser, por ejemplo,  
metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, ciclohexilo o ciclo-  
heptilo. Son ejemplos de radicales  $R^4$  los grupos etoxipropi-  
lo, etiltiopropilo, etilsulfonapropilo, hexilo, heptilo y  
octilo.

15 Los ácidos tetrahalofterálicos de fórmula (2) pueden  
ser sintetizados por los procedimientos habituales a partir  
de anhídrido tetraclorofterálico y una amina secundaria como  
diisopropilamina, dibutilamina, diamilamina, dihexilamina,  
diciclohexilamina, pirrolidina, morfolina, 2,6-dimetilmorfo-  
lina y piperidina. Pueden utilizarse dos equivalentes de ami-  
na por equivalente de anhídrido tetraclorofterálico en tetra-  
20 hidrofurano como disolvente, a la temperatura ambiente.

25 Las tetrahalofteralimidias de fórmula (4) pueden preparar-  
se por las técnicas habituales empleando anhídrido tetraha-  
lofterálico y una amina primaria como hexilamina, 2-amino-3,3-  
dimetilbutano, ciclohexilamina, octilamina, 2-octilamina,  
ciclooctilamina, dodecilamina, adamantilamina, 3-metoxilami-  
nopropano, ciclododecilamina, cicloheptilamina, nonilamina,  
decilamina y heptilamina.

30 Los compuestos de fórmulas (1)-(3) se utilizan como mar-  
cadores químicos en combinación con diversas composiciones  
de resinas orgánicas formadoras de partículas, que son capa-

1 ces de formar humos a temperaturas inferiores a 250°C y que  
incluyen una resina aislante útil para aislar los conductores  
metálicos, que puede estar o no pigmentada o una pintura que  
5 puede ser aplicada sobre las composiciones de resina orgá-  
nica aislantes existentes y utilizadas para aislar diversas  
partes del aparato eléctrico, tal como aislamiento de cables,  
laminaciones del estator, etc.

10 Preferiblemente, la suma de los átomos de carbono de  
R y R<sup>2</sup> o de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es 12 como mínimo y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> contienen  
cada uno de ellos 4 átomos de carbono por lo menos.

15 Un aspecto importante de esta invención es el uso de  
un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captu-  
ra electrónica 63 Ni, (63 Ni DCE) como los vendidos comercial-  
mente por Hewlett Packard y Varian Aerograph. Los principios  
básicos de operación del 63 Ni DCE se basan en una lámina  
radiactiva (63 Ni) que emite partículas con una energía má-  
xima de 67 KeV aproximadamente. A medida que las partículas  
se mueven a través del gas portador, ionizan a este último  
20 (nitrógeno o metano-argon) y producen iones positivos y  
electrones secundarios. El voltaje negativo de la célula  
aplicado a la conexión catódica obliga a los electrones  
secundarios (electrones libres) a moverse hacia la conexión  
anódica. Los electrones libres son recogidos en el ánodo  
y producen una corriente de fondo constante. Cuando entra  
25 en el detector una muestra con afinidad por los electrones  
libres, la corriente constante se reduce. El grado de re-  
ducción es función de la concentración de la muestra y de  
la afinidad del compuesto por los electrones. La reducción  
de la corriente constante es detectada por un electrómetro  
30 a través de la conexión anódica. Esta señal es después ampli

1 ficada a un nivel suficiente para accionar un gráfico de  
tira de un potenciómetro.

5 Para todos los fines prácticos, esta invención excluye  
los elementos bromo y yodo como halógenos potenciales para  
la preparación de marcadores. Esto es debido a que tanto  
el yodo como el bromo forman compuestos orgánicos que inclu-  
10 so cuando están unidos a un núcleo aromático pueden ser ines-  
tables como resultado del desprendimiento de halógeno libre  
a temperaturas elevadas. Además, como la sensibilidad del  
detector de captura electrónica es función del número de  
halógenos presente, es mucho más difícil conseguir una gran  
sensibilidad con bromo y yodo, ya que su peso molecular  
hace que los derivados con múltiples sustituyentes no resul-  
15 ten adecuados para la cromatografía de gases debido a la li-  
mitada volatilidad de dichos derivados.

En general, el aspecto de diseño del marcador de esta  
invención implica el uso de una serie de dos o más compues-  
tos químicos marcadores que pueden ser resueltos por un  
cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura  
20 electrónica, donde todos los miembros de la serie presentan  
un índice de Kovats, sobre OV-17 (fenilmetilpolisiloxano)  
entre 2700 y 4500 aproximadamente, es decir, salen de un cro-  
matógrafo de gases entre un hidrocarburo  $C_{27}$  y un hidrocar-  
buro  $C_{45}$ . El índice de Kovats, descrito con detalle en un  
25 trabajo de Wehrli y Kovats, Helv.Chim.Acta, 42, 2709 (1959),  
es un índice de retención y aparece relacionado con la capa-  
cidad del marcador para ser absorbido sobre las partículas  
de humo. Los factores fundamentales son la polaridad y el  
peso molecular que también están relacionados con el punto  
30 de ebullición. Debe observarse que pueden utilizarse otras

1 fases líquidas, como OV-1 (dimetilpolisiloxano) y estas pueden proporcionar diferentes grados de resolución.

5 Las resinas orgánicas formadoras de partículas adecuadas que pueden utilizarse en combinación con los marcadores químicos anteriores de fórmulas 1-4 en la práctica de esta invención son pinturas epoxi pigmentadas de Insulating and Laminating Business Department de la General Electric Company, tal como éter diglicídico de bisfenol A (74004) utilizado con un endurecedor poliamídico terminado en amina (74010).

10 Esta pintura epoxi puede ser pigmentada con diversos colores. Además, también puede utilizarse un alquilo modificado de base acuosa, Reeves 2968, de la C.A. Reeves Paint Company of Syracuse, New York. Pueden utilizarse también otras pinturas orgánicas que pueden formar partículas térmicamente a temperaturas inferiores a 250°C, etc.

15 En la práctica de una forma de la invención, el aparato eléctrico expuesto al sobrecalentamiento en puntos particulares, tal como un núcleo de estator de un generador de turbina, puede ser pintado con una resina pigmentada formadora de partículas térmicamente, por lo menos en dos lugares diferentes con un marcador químico diferente en cada lugar. En el sentido utilizado aquí, el término "resina orgánica formadora de partículas térmicamente" se refiere a un recubrimiento pigmentado que contiene un marcador en un aparato  
20 eléctrico, que ha sido aplicado sobre el aislamiento existente en dicho aparato eléctrico.

25 Como se indica en la publicación antes citada de Carson y colaboradores, "Aviso Inmediato de Sobrecalentamiento Local en Máquinas Eléctricas por Detección de los Productos de Pírolisis", un generador eléctrico típico energizado por una  
30

1 turbina de vapor de agua, puede desarrollar sobrecalentamientos locales en los núcleos del estator, debidos a los  
daños causados a la superficie de un "diente". En los casos  
5 donde se crea una condición térmica capaz de producir humos de una resina orgánica formadora de partículas térmicamente,  
el humo puede ser transportado a un monitor de núcleo utilizando un detector de cámara de ionización, basándose en la  
circulación del hidrógeno refrigerante. Se emplea un colector para recoger las partículas de humo para su análisis.  
10 La extracción del colector y el tratamiento de las partículas atrapadas con un disolvente orgánico puede dar lugar a un extracto útil para el análisis cromatográfico de gases.  
El detector de captura electrónica utilizado con el cromatógrafo de gases puede identificar rápidamente los marcadores químicos específicos incluso a concentraciones extraordinariamente bajas, aunque las partículas estén constituidas  
15 por una amplia variedad de productos volátiles pirolizados arrastrados por el hidrógeno refrigerante desde el generador. La aplicación del detector de captura electrónica a la  
20 cromatografía de gas-líquido ha sido descrita por Martin Scolnick, "The Concentric Cylinder Electron Capture Detector Standing Current Studies in the DC and Pulsed Voltage Modes",  
Journal of Chromatographic Science, 7, 263 (1969). Asimismo  
"An Introduction to Separation Science", Barry L. Karger y colaboradores, págs. 232-4, John Wiley & Sons, New York  
25 (19 ).

30 En otro aspecto de la invención, el aparato eléctrico puede ser una combinación de terminales de cables en un intercambio telefónico, un sistema de potencia de un submarino nuclear, un generador nuclear, etc. En los casos donde

1 no se utilice un refrigerante gaseoso circulante, puede  
emplearse un detector de humos para activar un sistema de  
vacío que recoge las partículas que después pueden ser ana-  
lizadas como se ha descrito anteriormente. La localización  
5 de la fuente de la avería puede ser determinada fácilmente  
empleando la técnica de captura electrónica antes descrita.

Con objeto de que los expertos en este campo sean capa-  
ces de poner en práctica mejor esta invención, se incluyen  
los siguientes ejemplos solamente a título ilustrativo y no  
10 limitativo. Todas las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

Varias mezclas que contienen cantidades respectivamen-  
te equimoleculares de anhídrido tetracloroftálico y una ami-  
na primaria diferente para cada una de ellas se calientan  
15 a reflujo en ácido acético bajo nitrógeno durante periodos  
de tiempo comprendidos entre 2 y 168 horas. Cada mezcla se  
deja enfriar a la temperatura ambiente y los respetivos  
productos se dejan cristalizar. Los materiales cristalinos  
se recogen respectivamente en un filtro, se lavan con agua  
20 y se secan a vacío dando un rendimiento comprendido entre  
67 y 98 % de la correspondiente N-alkil o N-cicloalkil-  
tetracloroftalimida. Se emplearon las siguientes aminas pa-  
ra preparar las N-alkil-tetracloroftalimidias por los pro-  
cedimientos mencionados:

25	<u>Amina</u>	<u>Imida, (p. f. °C)</u>
	Etilamina	191,5-195
	Isobutilamina	178-179,5
	Pentilamina	147,6-149
	Hexilamina	150-151,5
30	2-Amino-3,3-dimetilbutano	165-165,5

	<u>Amina</u>	<u>Imida, (p.f. °C)</u>
1	Octilamina	142-143
	Cicloheptilamina	240-207
	Dodecilamina	135,5-137
5	Adamantilamina	235-238,5
	Anilina	273-274

Una segunda serie de compuestos o "marcadores" fué sintetizada por el siguiente procedimiento: Se combinan dos equivalentes de una amina secundaria con un equivalente de anhídrido tetracloroftálico en tetrahidrofurano, a la temperatura ambiente y la mezcla se agita y se deja en reposo durante una hora. La solución resultante se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua y se acidula con HCl. Los cristales que se separan al acidular se filtran y recristalizan. Como aminas secundarias se utilizan dihexilamina y morfolina, que forman respectivamente el correspondiente ácido tetracloroftalámico con un punto de fusión de 113-114°C y 111,5-113°C.

Se prepararon varias pinturas mezclando alrededor de 100 partes de éter diglicídico de bisfenol A, con un 73 % de sólidos, conteniendo alrededor del 0,1 % en peso de uno de los marcadores químicos antes identificados, con 29,43 partes de un endurecedor amínico de poliamida terminada en amina. Las respectivas pinturas se aplicaron después hasta un espesor de 0,01" (0,25 mm) sobre varias tiras de nicromo de 1" x 13" (2,5 x 33 cm), que se dejaron endurecer. Después las tiras de nicromo pintadas se montaron en una llanta con un electrodo central común y nueve electrodos independientes situados radialmente alrededor del centro. La llanta se montó a continuación sobre la carcasa princi-

1 pal del interior de un gran generador de turbina de vapor de  
agua. Un gran abastecimiento de energía de un soldador de  
arco eléctrico (400 amperios) se conectó al electrodo centra  
común y consecutivamente a cada uno de los electrodos radia-  
5 les. Se aplicó corriente al azar a cada una de las tiras de  
nicromo a intervalos de unos 20 minutos y se mantuvo duran-  
te un periodo de 5 minutos para cada tira para efectuar la  
pirólisis de la resina depositada sobre la tira. Se observó  
una señal de pirólisis en el monitor de núcleo conectado a  
10 un generador operante de prueba. Una porción del hidrógeno  
refrigerante se evacuó después a través de un disco de fi-  
bra de vidrio. El disco recogió las partículas pirolizadas  
y la recolección se prosiguió durante todo el tiempo en que  
se estuvo recibiendo la señal en el monitor de núcleo. Duran  
15 te el periodo de muestreo, la potencia fué gradualmente aumen-  
tada a través de la tira de prueba para garantizar la piró-  
lisis completa de la muestra. Cuando dejó de detectarse la  
señal de pirólisis en el monitor de núcleo, se dió por ter-  
minado el muestreo a través del filtro de vidrio. En este  
20 punto, el conductor del suministro de energía, conectado a  
un electrodo radial particular, fué trasladado a otro elec-  
trodo radial de acuerdo con una secuencia arbitraria pero  
registrada. Las nueve tiras de nicromo fueron consecutivamen  
te calentadas eléctricamente para producir la generación de  
25 partículas que fueron recogidas sobre los discos de fibra  
de vidrio respectivos. Cuando los discos de fibra de vidrio  
se retiraron del colector, se introdujeron en viales de vi-  
drio que contenían metanol, numerados en el mismo orden en  
que los discos de fibra de vidrio eran retirados del colec-  
30 tor. Después los viales de vidrio se sacudieron y el extrac-

1 to metanólico se analizó como se describe a continuación  
para determinar la presencia de una N-alquil-tetraclorofta-  
limida o benzamida particular. La identidad de un marcador  
particular fué confirmada comparando su volumen de elección  
5 con un gráfico de un cromatógrafo de gases de la serie total  
de N-alquil-ftalimidas utilizadas en el ensayo.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard  
5830A equipado con un detector de captura electrónica. Las  
condiciones analíticas están resumidas a continuación:

10 Columna: Pyrex 6' x 0,25" (183 x 0,63 cm) rellena con  
3 % de OV-17 sobre cromatógrafo de gases de  
100-120 mallas

Inyector: 300°C

Detector: 300°C

15 Estufa : Programada desde 240-270°C a 4°/minuto

Caudal : 38 ml/minuto de Argon-Metano

Inyección de la  
muestra : Un microlitro inyectado utilizando una jeringa  
Hamilton de 10 microlitros.

20 Se obtuvieron los siguientes resultados cuando se anali-  
zaron los respectivos extractos de partículas por el cromató-  
grafo de gases, utilizando el detector de captura electrónica  
de acuerdo con el procedimiento antes descrito: el "marcador"  
está expresado en función del radical orgánico enlazado a la  
25 amina utilizada para preparar el ácido tetracloroftalámico  
o la N-alquil-tetracloroftalimida y el término "detectado"  
indica si el análisis del extracto de las partículas utili-  
zando el cromatógrafo de gases y el detector de captura elec-  
trónica para determinar la presencia del marcador en las  
30 partículas ha sido eficaz o no:

	<u>Marcador</u>	<u>Detectado</u>
1	Hexilo	Sí
	Ciclooctilo	Sí
	Dodecilo	Sí
5	3,3-Dimetil-2-butilo	No
	Pentilo	No
	Morfolina	Sí
	Isobutilo	No
	Etilo	No
10	Metoxipropilo	Sí

15 Los resultados anteriores indican que la volatilidad del marcador, en función de la longitud de la cadena alquílica unida al nitrógeno, constituye un factor significativo en cuanto a si la N-alkil-tetracloroftalimida o el ácido tetracloroftalámico particulares pueden ser empleados como marcador en la práctica de esta invención.

20 En una operación posterior siguiendo el mismo procedimiento, se identificaron otros marcadores tales como adamantil- y octil-tetracloroftalimidias y dihexil-tetraclorobenzamida. Esta última se obtuvo por descarboxilación térmica del correspondiente ácido ámico incluido en la fórmula (2).

EJEMPLO 2

25 Diversas partes de un generador de turbina de vapor de agua grande de dos polos, 496 MVA, se pintaron con una serie de marcadores químicos de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. Más específicamente, la pintura epoxi del Ejemplo 1 se pigmentó con diversos colores y las pinturas pigmentadas conteniendo el marcador se aplicaron a diferentes partes del generador de turbina como se indica a continuación:

30

	<u>Color</u>	<u>Marcador químico (tetraclorofta- limida)</u>	<u>Parte del generador de turbina</u>
1	Rosa	N-metoxipropilo	Núcleo terminal de la turbina
5	Azul	N-hexilo	Núcleo central
	Naranja	Dihexilo	Colector y núcleo
	Amarillo	N-heptilo	Bobina terminal
	Verde	N-octilo	Extensión del bastidor inferior
	Rojo	Cicloheptilo	Reactor
10	Azul oscuro	Ciclooctilo	Transformador
	Azul pálido	Dodecilo	Rotor

15 En funcionamiento normal, el generador anterior está circundado por una atmósfera de hidrógeno a una presión de unas 48 psi (3,4 kg/cm<sup>2</sup>). Durante la operación, se produce una descomposición térmica y suena la alarma del monitor del núcleo. Sobre un disco de fibra de vidrio se recoge automáticamente una muestra de las partículas generadas como resultado de la descomposición. Después se detiene el generador. Se saca el disco de fibra de vidrio y se introduce en un vial que contiene metanol.

20 El extracto metanólico se inyecta en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5830A, equipado con un detector de captura electrónica, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. Cuando se compara el volumen de elución de la muestra con el gráfico total de una serie de marcadores mostrados en la siguiente tabla y en la figura, se encuentra que las partículas contienen N-hexil-tetracloroftalimida. Esto establece que la descomposición se ha producido en el núcleo central del gran generador de turbina de vapor de agua. Una investigación confirma la descomposición y se ini-

1 cian las operaciones de mantenimiento apropiadas.

RT (minutos)	Area del pico	Area total, %	Interpretación del DCE
3,27	2298000	7,759	N-metoxipropil-tetracloroftalimida
5 3,61	2619000	8,843	N-Hexil-tetracloroftalimida
4,08	2258000	7,624	N,N-Dihexil-tetraclorobenzamida
4,38	8978000	30,315	N-Heptil-tetracloroftalimida
5,25	1489000	5,028	N-octil-tetracloroftalimida
6,37	2632000	8,887	N-Cicloheptil-tetracloroftalimida
10 7,83	2365000	7,986	N-Ciclooctil-tetracloroftalimida
9,80	932200	3,148	N-Dodecil-tetracloroftalimida
11,94	2321000	7,837	N-adamantil-tetracloroftalimida
13,77	3493000	11,794	N-Ciclododecil-tetracloroftalimida

EJEMPLO 3

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, tres muestras de cable de nicromo se pintaron con la pintura epoxi del Ejemplo 1 que contenía alrededor de 0,1 % de cada uno de los siguientes marcadores, que se expresan en función del radical N-orgánico del ácido tetracloroftalámico o de una N-

20 alquil-tetracloroftalimida como se indica en el Ejemplo 1, tal como metoxipropilo, N-hexilo, dihexilo, N-heptilo, N-octilo, cicloheptilo, ciclooctilo, dodecilo, adamantilo y ciclododecilo. La pintura que contiene la mezcla mencionada de marcadores se aplica sobre un cable de nicromo desnudo y

25 también sobre un cable de nicromo con un aislamiento de poli(cloruro de vinilo). Después el cable de nicromo se calienta empleando alrededor de 10V procedente de un variac de

30 110V de corriente alterna. El humo se recoge en aire utilizando un filtro de vidrio que emplea una suave corriente de aire que atraviesa un tubo de vidrio en el que está situado

1 el cable en un extremo y el filtro de vidrio en el otro ex-  
tremo. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se analiza  
el extracto de las partículas recogidas en el filtro de vi-  
5 drio con un cromatógrafo de gases, utilizando un detector  
de captura electrónica. Se encuentra que los diez marcado-  
res son fácilmente identificados en las tres muestras de  
cable. Esto demuestra que los marcadores resisten a la pi-  
rólisis en una atmósfera de aire.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

10 REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para detectar sobrecalentamientos  
en un aparato eléctrico que comprende:

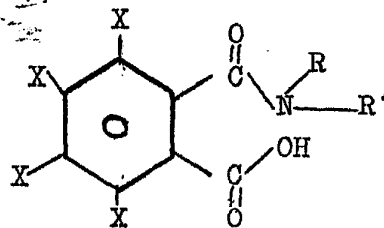
15 a) pintar la zona del aparato eléctrico expuesta a  
sobrecalentamiento con una composición de pintura formadora  
de partículas térmicamente, que comprende una resina or-  
gánica con una temperatura de formación térmica de partícu-  
las inferior a 250°C y de 0,01 a 0,5% de un marcador quími-  
20 co seleccionado entre compuestos orgánicos aromáticos poli-  
clorados, compuestos orgánicos aromáticos polifluorados y  
compuestos orgánicos alifáticos polifluorados, con una tem-  
peratura de descomposición por lo menos 100°C más alta que  
la de la resina formadora de partículas térmicamente y con  
un intervalo de volatilidad equivalente al de las parafinas  
25 alifáticas C<sub>24-45</sub>, por lo menos en dos lugares diferentes  
con un marcador químico diferente en cada lugar;

30 b) en los casos donde se crea una condición térmica capaz de  
producir humos de la resina orgánica, transportar el humo  
a un monitor de núcleo utilizando un detector de cámara de  
ionización, basándose en la circulación de hidrógeno refri-

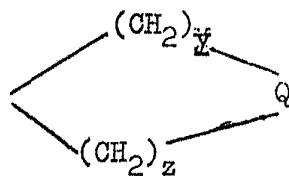
1 gerante, empleándose un colector para recoger las partículas  
5 de humo para su análisis;

c) extraer las partículas del colector y tratarlas con un disolvente orgánico para dar lugar a un extracto útil para el análisis cromatográfico de gases, donde un detector de captura electrónica o un detector microcolumbiné  
5 trico utilizado junto con el cromatógrafo de gases puede identificar rápidamente los marcadores químicos específicos, incluso a concentraciones extraordinariamente bajas.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el marcador químico responde a la fórmula:



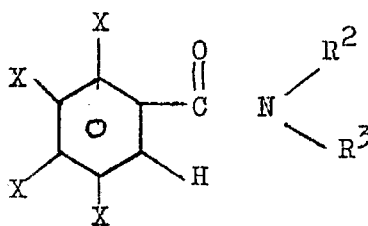
15 donde X es flúor, o cloro; R y R<sup>1</sup> están seleccionados independientemente entre radicales alquilo C<sub>1-23</sub>, que juntos totalizan de 12 a 24 átomos de carbono, radicales cicloalquilo C<sub>6-20</sub> y radicales heterocíclicos, donde el radical heterocíclico divalente unidos al N responde a la fórmula  
20



25 donde Q está seleccionado entre -O-, -S-, y -SO- e y y z son número enteros con un valor de 1 a 23 inclusive y cuya suma total es de 12 a 24.

30 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el marcador químico responde a la fórmula:

1



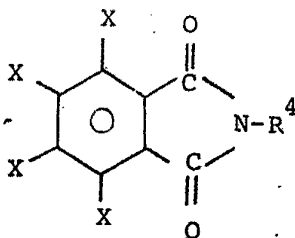
5

donde X es flúor o cloro y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> están seleccionados independientemente entre radicales alquilo C<sub>1-23</sub> que unidos totalizan 12-24 átomos de carbono y radicales cicloalquilo C<sub>6-20</sub>.

10

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el marcador químico responde a la fórmula:

15



20

donde X es flúor o cloro y R<sup>4</sup> está seleccionado entre alquilo C<sub>6-20</sub>, cicloalquilo y -R<sup>5</sup>QR<sup>6</sup>-, donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados entre alquilo C<sub>2-13</sub> y juntos totalizan alquilo C<sub>4-15</sub> y Q está seleccionado entre -O-, -S- y -SO<sub>2</sub>-.

25

6. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde R<sup>4</sup> es un radical hexilo, octilo, ciclooctilo, dodecilo o adamantilo.

30

7. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde R y R<sup>1</sup> son radicales hexilo.

1           3. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Incención que se solicita por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA DETECTAR SOBRECALENTAMIENTOS EN UN  
5           APARATO ELECTRICO".

5           Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre  
sente Memoria descriptiva que consta de veintitres páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 9 de junio de 1.978  
BERNARDO UNGRÍA  
P.P.

10

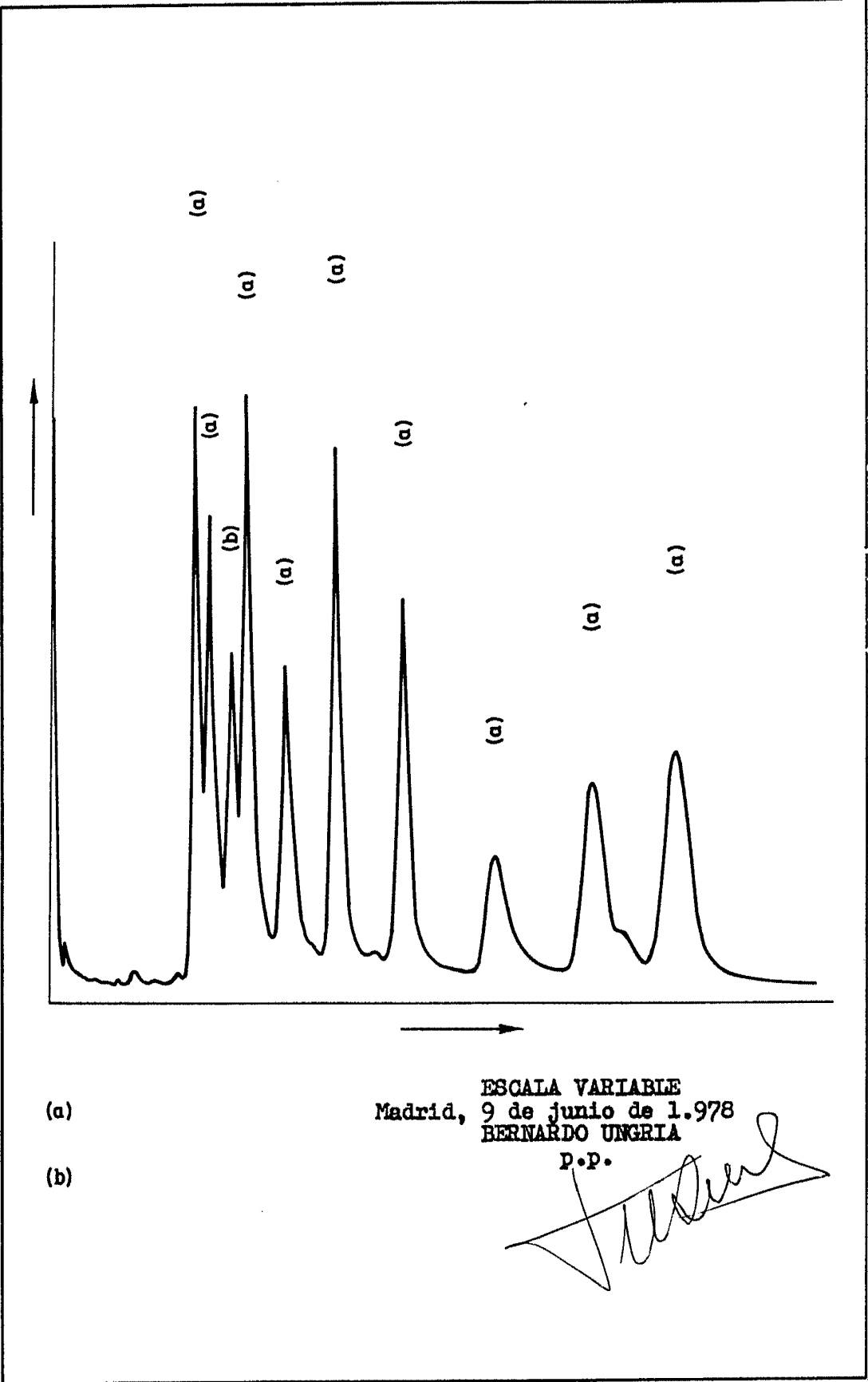


15

20

25

30



(a)

(b)

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 9 de junio de 1.978  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.