

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 864**

51 Int. Cl.:

C08K 3/20 (2006.01)

H01B 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2008 E 08735990 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2134777**

54 Título: **Esmaltes de hilo nanomodificados e hilos esmaltados de los mismos**

30 Prioridad:

16.04.2007 EP 07106231

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2013

73 Titular/es:

**ALTANA ELECTRICAL INSULATION GMBH
(100.0%)
ABELSTRASSE 45
46483 WESEL, DE**

72 Inventor/es:

**CANCELLERI, EZIO;
BIONDI, GIOVANNA y
LOGGI, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 430 864 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Esmaltes de hilo nanomodificados e hilos esmaltados de los mismos

5 La presente invención se refiere al uso de nanomateriales en esmaltes de hilo basados en composiciones de la clase conocida y habitual en el sector de hilo aislado para bobinado, preferentemente poliésteres, poliésterimidas, poliamidaimidas y/o poliuretanos. Gracias a estos esmaltes se producen hilos para bobinado que muestran una mejora de las propiedades térmicas y mecánicas.

10 Los hilos esmaltados que se emplean en dispositivos eléctricos y electrónicos se someten a altas temperaturas debido al calor producido por el efecto Joule que se origina a partir del flujo de corriente que genera un campo magnético. Para evitar el deterioro y la deformación, los hilos esmaltados deben ser resistentes al calor. Además, debido a la continua reducción del tamaño de las máquinas, las condiciones hostiles en las que deben trabajar ciertos motores o bobinas de las partes eléctricas de los automóviles, tales como elevados estados de temperatura o flujos masivos de sobretensión, se produce un aumento de la demanda de hilos con una mejora de la resistencia térmica.

15 El estado de la técnica es el uso de hilos revestidos de poliimida que muestran unas propiedades térmicas superiores: las poliimidas se conocen y se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente GB 898651, US 3.207.728, EP 0 274 602 y EP 0 274 121.

20 También se conocen poliimidas inorgánicas modificadas (documentos de Patente JP 2001351440, JP 2002304915) que también proporcionan hilos con propiedades térmicas superiores. Los hilos aislados de poliimida tienen sin embargo numerosas desventajas: no son tan resistentes a la abrasión como otras clases (por ejemplo, hilos revestidos con PVF o nailon); tienen una fuerte tendencia a hidrolizarse en sistemas cerrados herméticamente que contienen humedad; mostrarán tendencia a disolverse a menos que se alivien las tensiones de bobinado (por ejemplo, mediante tratamientos térmicos); son muy difíciles de decapar, requiriendo decapantes altamente corrosivos; su disponibilidad en cuanto al intervalo de contenido sólido es bastante restringida (muy baja con respecto a los demás tipos de esmalte).

25 Otros revestimientos con excelente resistencia térmica se basan en revestimientos inorgánicos (documentos de Patente JP 2006143543, JP 2003123551, US 20060128548). Tales materiales tienen las desventajas de requerir una aplicación especial y reducir la vida de los dispositivos de revestimiento que se someten a una acción abrasiva continua del resto inorgánico. Además, el revestimiento del hilo se puede dañar durante la operación de la bobina que somete el hilo a tensiones mecánicas tales como compresión, elongación y fricción. Además, un esmalte cerámico tiene una fuerte tendencia a romperse durante los ciclos de calor, desprendiéndose del conductor.

30 Técnicas anteriores similares se desvelan en los documentos de Patente EP 1 484 361, US 4.537.804, WO 00/54286 y DE 40 37 972.

35 El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso/posibilidad para la preparación de composiciones de esmalte de hilo que tengan propiedades térmicas aumentadas, y proporcionar hilos esmaltados revestidos con esmaltes convencionales modificados, como poliésteres, poliésterimidas, poliuretanos y poliamidaimidas que exhiban propiedades mecánicas y especialmente térmicas mejoradas con respecto a los esmaltes estándar. Los esmaltes de hilo de la presente invención resultantes no deberían requerir otras condiciones de aplicación particulares distintas de las estándar y no deberían implicar un aumento de las operaciones de mantenimiento en las máquinas de esmaltado con respecto al esmaltado habitual.

40 Los objetivos de la presente invención se consiguen mediante el uso de nanomateriales en el esmalte de hilo para mejorar las propiedades térmicas del esmalte de hilo.

La presente invención se explicará con detalle a continuación.

45 Los esmaltes de hilo de poliéster contienen productos de condensación de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos y/o alifáticos y anhídridos de los mismos, alcoholes polivalentes aromáticos y/o alifáticos y/o tris-(2-hidroxietil) isocianurato (THEIC) disueltos en disolventes cresílicos. Además contienen normalmente nafta disolvente y uno o más catalizadores de reticulación; para detalles adicionales véanse los documentos de Patente US 3.342.780, US 3.249.578, EP 0 144 281 y WO 92/02776. Son productos comerciales conocidos por los especialistas. Los esmaltes de hilo de poliéster se usan normalmente en un sistema de revestimiento doble como revestimiento base bajo un revestimiento de poliamidaimida.

50 Los esmaltes de hilo de poliésterimida contienen habitualmente una resina de poliésterimida disuelta en una mezcla de ácidos cresílicos y nafta disolvente. Además, contienen catalizadores de curado y aditivos. La resina de poliésterimida es un producto de condensación de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos y/o alifáticos y anhídridos de los mismos, un ácido dicarboxílico resultante como producto de reacción de anhídrido trimelítico (TMA)

y una diamina aromática o alifática, siendo preferente diaminodifenil metano, alcoholes polivalentes aromáticos y/o alifáticos y/o tris-(2-hidroxiethyl) isocianurato (THEIC). Se pueden encontrar detalles adicionales en documentos de Patente tales como DE 14 45 263, DE 14 95 100, WO 91/07469, WO 90/01911, que presentan el estado de la técnica.

5 Los esmaltes de hilo de poliuretano contienen habitualmente una resina de poliésterpoliol y un poliisocianato bloqueado. Están disueltas habitualmente en una mezcla de ácidos cresílicos y nafta disolvente; los catalizadores de curado son habitualmente aminas terciarias, y sales inorgánicas de estaño, cinc, hierro y otros metales. El poliéster es normalmente un producto de condensación de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos y/o alifáticos y
10 anhídridos de los mismos, y alcoholes polivalentes aromáticos y/o alifáticos. En algunos esmaltes de hilo de poliuretano se usan poliésterimidias en lugar de poliésteres. El poliisocianato bloqueado es el producto de reacción de di o poliisocianatos con ácidos cresílicos o fenol. Se pueden encontrar detalles en documentos de Patente tales como DE 144749, DE-957157, DE 28 40 352, DE 25 45 912 y WO 90/01911.

15 Los poliésteres, poliésterimidias y poliuretanos son extremadamente solubles en ácidos cresílicos, que son mezclas de fenol, de un 1 a un 90 %, cresoles, de un 1 a un 99 %, xilenoles, de un 1 a un 99 %, trimetil fenol, de un 0 a un 30 %, etil fenoles, de un 0 a un 20 %, anisoles y otros fenoles alquilados de bajo peso molecular ($2 < C < 5$). Los ácidos cresílicos se usan como disolventes de esmaltes de hilo normalmente en una mezcla con hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición como nafta disolvente, xileno, Solvesso 100, Solvesso 150 y otros. También se pueden
20 usar ocasionalmente otros disolventes como alcoholes de alto punto de ebullición o glicol éteres de alto punto de ebullición y otros.

El esmalte de hilo de poliamidaimida contiene una resina de poliamidaimida disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos polares apróticos. La resina se prepara por reacción directa de un anhídrido de ácido tricarbóxico con un
25 diisocianato. Como anhídridos de ácido tricarbóxico que se pueden emplear, es preferente el anhídrido trimelítico (TMA). Como isocianatos que se pueden emplear, son preferentes diisocianatos aromáticos (tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolieno). Como disolventes se emplean N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-etil-2-pirrolidona (NEP), N,N'-dimetilacetoamida, N,N'-dimetilformamida con xileno, nafta disolvente y otros hidrocarburos. El estado de la técnica se describe en documentos de Patente como US 3.554.984, DE 24 41 020, DE 25 56 523,
30 DE 12 66 427 y DE 19 56 512.

Los autores de la presente invención han descubierto que el uso de nanomateriales en esmaltes de hilo por adición de un nanomaterial a la base de polímero de una composición de esmalte de hilo antes de la aplicación del esmalte de hilo, da lugar a propiedades mejoradas con respecto a los esmaltes sin modificar. En particular, tales esmaltes
35 exhiben propiedades mecánicas y especialmente térmicas excepcionales con respecto a los convencionales y no requieren condiciones de aplicación especiales distintas a las estándar, debido al tamaño nanoscópico del material inorgánico involucrado. Además, cada clase de esmalte se puede nanomodificar básicamente con el uso de la presente invención sin perjuicio de sus propiedades estándar que pueden resultar mejoradas o permanecer sin cambios.

40 Los nanomateriales son normalmente materiales inorgánicos cuyo radio medio está en el intervalo de 1 a unos pocos cientos de nanómetros (nm). Estos materiales están disponibles en fuentes comerciales (Degussa AG, Nanophase Technologies Corporation, y otros). Los nanomateriales mezclados con diversos materiales o películas plásticas producen mejoras significativas de propiedades mecánicas, como la resistencia al rayado y la dureza de la película (procedimientos de "Nanocomposite 2001", Baltimore 2001; "Second annual Wood Coatings and Substrates
45 Conference", Greensboro, 2006).

Las nanopartículas que se pueden usar de acuerdo con la presente invención son partículas cuyo radio medio está en el intervalo de 1 a 300 nm, preferentemente en el intervalo de 2 a 100 nm, de forma particularmente preferente en el intervalo de 5 a 65 nm. Ejemplos de nanopartículas preferentes son nano-óxidos, nano-óxidos metálicos, óxidos metálicos u óxidos hidratados de aluminio, estaño, boro, germanio, galio, plomo, metales de transición y lantánidos y actínidos, particularmente de la serie que comprende aluminio, silicio, titanio, cinc, itrio, vanadio, circonio y/o níquel, preferentemente aluminio, silicio, titanio y/o circonio, que tienen un tamaño nanométrico en la fase dispersa, que se pueden emplear solos o en combinación. Entre los nano-óxidos metálicos, las nanoalúminas son las más
50 preferentes. Son ejemplos de nanoalúminas: BYK[®]-LP X 20693 y Nano-BYK 3610 de BYK-Chemie GmbH, Nycol Al20OSD de Nycol Nano Technologies Inc., Dispal X-25 SR y SRL, Disperal P2, P3, OS1 y OS2 de Sasol Alemania GmbH. Entre las nanoalúminas, son preferentes partículas cerámicas de óxido de aluminio predispersadas en un disolvente polar, tales como BYK[®]-LP X 20693 y NanoBYK 3610 de BYK-Chemie GmbH.

60 En una realización preferente de la presente invención, las nanopartículas se pueden usar junto con agentes de acoplamiento.

Como agentes de acoplamiento, se puede usar cualquier alcoxi o ariloxi-silano funcional conocido habitualmente. Entre los silanos funcionales, son preferentes (isocianatoalquil)-trialcoxi silanos, (aminoalquil)-trialcoxi silanos, anhídridos de (trialcoxisilil)-alquilo, y sistemas di-amino-silano oligoméricos. El radical alquilo y el grupo alcoxi del silano funcional tienen de 1 a 6 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 4. Los grupos alquilo y alcoxi
65

mencionados anteriormente pueden tener además un sustituyente en los mismos. También son útiles como agentes de acoplamiento titanatos y/o circonatos. Se puede usar cualquier éster del ácido orto-titánico o circónico común tal como, por ejemplo, titanato o circonato de tetraisopropilo, tetrabutilo, acetilacetona, ésteres de ácido acetonacético, dietanolamina, trietanolamina, o cresilo.

- 5 En una realización preferente de la presente invención el esmalte de hilo comprende
- a) de un 10 a un 80 %, preferentemente de un 20 a un 70 %, especialmente de un 25 a un 60 %, en peso de base de polímero,
 - 10 b) de un 0,01 a un 50 %, preferentemente de un 0,2 a un 20 %, especialmente de un 1,0 a un 10 %, en peso de un nanomaterial
 - c) de un 19 a un 90 %, preferentemente de un 29 a un 80 %, especialmente de un 39 a un 74 %, en peso de disolventes, catalizadores de curado, agentes de acoplamiento y aditivos, en los que

15 los porcentajes se basan en el total de esmalte de hilo y suman hasta un 100 % en cualquier caso.

La preparación de los esmaltes de hilo nanomodificados se puede llevar a cabo de varias maneras.

20 Las nanopartículas se pueden dispersar en un disolvente adecuado a diferentes temperaturas. Las dispersiones obtenidas se añaden a continuación al esmalte de hilo.

También es posible dispersar los nanomateriales en disolventes y llevar a cabo la síntesis de la resina en esta dispersión.

25 Para aumentar la dispersión de las nanopartículas en la matriz de solución de polímero, se pueden añadir agentes de acoplamiento tales como silanos funcionales, titanatos o circonatos directamente a la dispersión de nanopartículas y mezclarlos con la misma antes de que se cargue de la solución de resina de polímero o se pueden añadir directamente a la solución de polímero antes de añadir las nanopartículas a la dispersión. Los agentes de acoplamiento se pueden mezclar alternativamente con la solución de polímero antes de la carga de la dispersión de nanopartículas, para una mejor unión del resto inorgánico al orgánico. La mezcla de la solución de polímero y el agente de acoplamiento se puede agitar a temperatura ambiente o a temperaturas relativamente bajas durante unas pocas horas, antes de que se añada la solución del nano-óxido metálico.

30 La presente invención también se refiere a la fabricación de hilos esmaltados mediante el uso de las composiciones que se han desvelado preparadas como se ha descrito anteriormente.

35 El revestimiento y la cura de la composición de acuerdo con la presente invención no requiere ningún procedimiento particular distinto de la aplicación convencional. Los hilos usados, cuyos tipos y diámetros son los mismos que los que se emplean para los esmaltes relacionados sin modificar, se pueden revestir con un diámetro de 0,005 a 6 mm. Los hilos adecuados incluyen los convencionales de metal, preferentemente de cobre, aluminio o las aleaciones de los mismos. No existe ninguna restricción con respecto a la forma del hilo, y en particular se pueden usar hilos tanto redondos como rectangulares.

40 La composición resultante de la presente invención se puede aplicar como revestimiento sencillo, revestimiento doble o revestimiento multicapa. Como revestimiento doble o revestimiento multicapa, los esmaltes nanomodificados se pueden aplicar junto con esmaltes sin modificar. Es preferente el uso de esmaltes nanomodificados para cada revestimiento.

45 La composición se puede aplicar con un espesor de capa convencional, estando el espesor de capa seca de acuerdo con los valores estandarizados para hilos delgados y gruesos.

La composición resultante de la presente invención se aplica sobre el hilo y se cura en un horno horizontal o vertical.

50 El hilo se puede revestir y curar de una a varias veces en sucesión. Como temperatura de curado, un intervalo adecuado puede variar de 300 a 800 °C, de acuerdo con los parámetros convencionales usados para los esmaltes sin modificar relacionados y la naturaleza del hilo que se va a revestir. Las condiciones de esmaltado, tal como el número de pasadas, la velocidad de esmaltado, y la temperatura del horno dependerán de la naturaleza del hilo que se va a revestir.

55 Los hilos esmaltados preparados se ensayaron de acuerdo con la norma IEC 60851.

60 Se descubrió que las formulaciones de esmalte de hilo preparadas como se ha descrito anteriormente muestran, cuando se revisten y se curan sobre los hilos, una mayor resistencia térmica con respecto a los esmaltes relacionados sin modificar convencionales. En particular, el aumento de la resistencia a la temperatura se mide como el aumento del valor de la resistencia a la penetración. También se mejora el choque térmico permitiendo que los hilos esmaltados nanomodificados resistan mayores temperaturas durante un período de tiempo determinado sin la

ruptura del hilo bobinado. Además, los revestimientos obtenidos con los esmaltes nanomodificados resultantes de la presente invención muestran un aumento de la resistencia a la abrasión y, a veces, presentan un aumento de la flexibilidad con respecto a los revestimientos convencionales.

5 Ejemplos

Preparación de revestimientos de hilo de acuerdo con la técnica anterior

EJEMPLO 1 (poliamidaimida para comparación)

10 Un matraz de cuatro bocas con un volumen de 2 litros se equipó con un agitador, un tubo de refrigeración y un tubo del cloruro de calcio, y el matraz se cargó con 192,1 g de anhídrido trimelítico (TMA), 250,3 g metilen difenil 4,4'-diisocianato (MDI) y 668 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP). La mezcla resultante se hizo reaccionar durante 2 horas a 80 °C, a continuación se calentó hasta 140 °C y se mantuvo en agitación a esa temperatura hasta que dejó de formarse dióxido de carbono adicional. Después de esto, la mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadieron 257 g de xileno a la mezcla de reacción. De acuerdo con el procedimiento anterior, se obtuvo una solución de resina de poliamidaimida que tenía una concentración de resina de un 33,0 % en peso y una viscosidad de 900 cPs (0,9 Pa.s) a 20 °C.

EJEMPLO 2 (poliéster para comparación)

20 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 54 g de etilenglicol junto con 179 g de tris-(2-hidroxietil) isocianurato (THEIC), 177 g de tereftalato de dimetilo (DMT) y 0,33 g de éster de tetrabutilo del ácido orto-titánico (titanato de tetrabutilo). La mezcla se calentó hasta 210 °C y se mantuvo en agitación hasta que se retiraron por destilación 55 g de metanol. El poliéster resultante se enfrió a continuación y se formuló con 13 g de titanato de tetrabutilo y una cantidad suficiente de una mezcla de 80 partes de ácidos cresílicos y 20 partes de nafta disolvente para formar una solución que tenía un contenido de sólidos de un 37,0 % en peso.

EJEMPLO 3 (poliésterimida para comparación)

30 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 300 g de ácidos cresílicos junto con 62,0 g de etilenglicol, 261,1 g de THEIC, 194,2 g de DMT y 0,35 g de titanato de tetrabutilo. La mezcla se calentó a 200 °C y se mantuvo en agitación hasta que se retiraron por destilación 60 g de metanol. Después de enfriar a 140 °C, se añadieron 192,1 g de TMA y 99,0 g de DADM. La solución se calentó a continuación hasta 205 °C en un período de 2 horas y se mantuvo en agitación hasta que se retiraron por destilación 33 g de agua. La mezcla polimérica resultante se enfrió a continuación y se formuló con 23 g de titanato de tetrabutilo y 110 g de resina fenólica disponible en el mercado, con agitación. La solución se diluyó adicionalmente con una cantidad suficiente de una mezcla de 70 partes de ácidos cresílicos y 30 partes de nafta disolvente para formar un esmalte de hilo que tenía un contenido de sólidos de un 37,0 % en peso.

EJEMPLO 4 (poliuretano para comparación)

Preparación de poliésterpoliol:

45 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 194,1 g de DMT, 170,0 g de etilenglicol y 92,1 g de glicerina y 0,06 g de acetato de plomo. La mezcla se calentó a 220 °C y se mantuvo en agitación durante unas pocas horas hasta que se retiraron por destilación 64 g de metanol. A continuación se añadió a la resina caliente ácido cresílico suficiente para formar una solución de poliésterpoliol que tenía un contenido de sólidos de un 44,8 % en peso.

Preparación de poliisocianato bloqueado:

55 Un matraz de cuatro bocas con un volumen de 2 litros se equipó con un agitador, un tubo de refrigeración y un tubo del cloruro de calcio, y el matraz se cargó con 150 g de fenol, 150 g de xilenoles, 174 g de toluendiisocianato (TDI) disponible en el mercado y 44,7 g de trimetilol propano (TMP). La mezcla se calentó con agitación a 120 °C y se mantuvo a tal temperatura hasta que la mezcla de reacción quedó libre de isocianato. A continuación se añadieron 120 g de nafta disolvente a la mezcla en agitación. De acuerdo con el procedimiento anterior, se obtuvo una solución de resina basada en isocianato que tenía una concentración de resina de un 46,5 %.

60 Preparación de esmalte de hilo de poliuretano:

65 Un matraz de dos bocas con un volumen de 2 l equipado con un agitador, se cargó con 30 partes de la resina de poliésterpoliol preparada anteriormente y 70 partes de la resina basada en poliisocianato preparada anteriormente. A esta mezcla se añadió una cantidad suficiente de una mezcla de disolventes de 40 partes de fenol, 20 partes de xilenoles, 20 partes de xileno y 20 partes de nafta disolvente. El esmalte de hilo de poliuretano tenía un contenido de

sólidos de un 33,0 % en peso.

Preparación de revestimientos de hilo de acuerdo con la invención

EJEMPLO 1a (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

5 Un matraz de cuatro bocas con un volumen de 2 litros se equipó con un agitador, un tubo de refrigeración y un tubo del cloruro de calcio, y el matraz se cargó con 33,0 g de BYK-LP X 20693 y 77,0 g de N-metil pirrolidona (NMP). A continuación se agitó la mezcla a 40 °C durante 2 horas, y a continuación se añadieron a dicho recipiente 1000 g de una solución de la resina de poliamidaimida del ejemplo 1 que tenía una concentración de un 33 % en masa. La
10 mezcla se agitó a temperatura ambiente durante unas pocas horas; la solución se filtró a continuación para retirar las impurezas sólidas ocasionales, obteniendo una poliamidaimida nanomodificada que tenía un contenido de sólidos de un 32,2 % en masa. En este caso el contenido de alúmina (Al₂O₃) fue de un 5 % en masa.

EJEMPLO 1b (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

15 Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1b se preparó usando NANOBYK 3610 (de BYK Chemie) obteniendo una poliamidaimida nanomodificada que tenía un contenido de sólidos de un 32,3 % en masa. En este caso el contenido de alúmina (Al₂O₃) fue de un 5 % en masa.

EJEMPLO 1c (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

20 Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1c se preparó usando Disperal P2 (de Sasol) obteniendo una poliamidaimida nanomodificada que tenía un contenido de sólidos de un 32,4 % en masa. En este caso el contenido de alúmina (Al₂O₃) fue de un 5 % en masa.

EJEMPLO 1d (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

25 Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1d se preparó usando Nycol AL20SD (de Nycol) obteniendo una poliamidaimida nanomodificada que tenía un contenido de sólidos de un 32,4 % en masa. En este caso el contenido de alúmina (Al₂O₃) fue de un 5 % en masa.
30

Esmaltado y ensayo:

35 Se usaron hilos de cobre con un espesor de hilo descubierto de 0,71 mm como conductores de los hilos aislados. El esmalte se revistió y se coció 14 veces en una máquina de esmaltado con recirculación de aire MAG HEL 4/5 a una temperatura de 520 °C con una velocidad de esmaltado de 32 m/min; se usaron moldes como sistema de aplicación. El espesor de la capa resultante fue de 0,070 mm.

Tabla 1: Resultados del ensayo de la poliamidaimida nanomodificada con diferentes nanopartículas

	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 1c	Ejemplo 1d	Ejemplo 1 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	NANOBYK 3610	Disperal P2	Nycol Al20OSD	-
Flexibilidad (1 x D, % de pre-estiramiento)	20	15	15	15	15
Abrasión unidireccional (N)	18	19	18	17	16
Tangente de delta (°C)	275	273	272	269	270
Resistencia a la penetración (°C)	450	440	430	430	410
Choque térmico (30' @ 240 °C)	3/3	2/3	2/3	2/3	2/3

A partir de la Tabla 1 se puede observar que los productos nanomodificados tienen una mayor resistencia a la penetración que el ejemplo comparativo. También se consigue una mayor resistencia a la abrasión. El esmalte del Ejemplo 1a cumple completamente (3 especies de tres) con el ensayo de Choque térmico a 240 °C.

40 EJEMPLO 1e (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1e se preparó usando BYK-LP X 20693 en una cantidad tal que la

poliamidaimida nanomodificada obtenida tenía un contenido de sólidos de un 32,8 % en masa y un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 2 % en masa.

EJEMPLO 1f (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

5 Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1f se preparó usando BYK-LP X 20693 en una cantidad tal que la poliamidaimida nanomodificada obtenida tenía un contenido de sólidos de un 32,1 % en masa y un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 7,5 % en masa.

10 EJEMPLO 1g (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1g se preparó usando BYK-LP X 20693 en una cantidad tal que la poliamidaimida nanomodificada obtenida tenía un contenido de sólidos de un 31,8 % en masa y un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 10 % en masa.

15

Tabla 2: Resultados del ensayo de la poliamidaimida nanomodificada con diferentes cantidades de nanopartículas

	Ejemplo 1e	Ejemplo 1a	Ejemplo 1f	Ejemplo 1g	Ejemplo 1 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	-
Porcentaje de alúmina (% de Al ₂ O ₃)	2	5	7,5	10	-
Flexibilidad (1 x D, % de pre-estiramiento)	15	20	20	15	15
Abrasión unidireccional (N)	20	18	18	17	16
Tangente de delta (°C)	270	275	277	273	270
Resistencia a la penetración (°C)	420	450	490	480	410
Choque térmico (30' @ 240 °C)	2/3	3/3	3/3	3/3	2/3

A partir de la Tabla 2 se puede observar que la cantidad óptima de nanopartículas es de un 7,5 % en el sistema ensayado. El producto del Ejemplo 1f tiene una resistencia a la penetración extremadamente alta, y presenta un aumento de la resistencia a la abrasión y el choque térmico.

EJEMPLO 1 h (preparación de poliamidaimida nanomodificada)

20 Como se ha descrito en el ejemplo 1a, el ejemplo 1h se preparó usando BYK-LP X 20693 y (3-aminopropil)-trietoxi silano. El silano se mezcló previamente junto con la nanoalúmina durante 4 horas a 40 °C en NMP. La poliamidaimida nanomodificada tenía un contenido de sólidos de un 33,0 % en masa, y un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 7,5 % en masa y de silano de un 0,5 % en masa.

Tabla 3: Resultados del ensayo de la poliamidaimida nanomodificada que muestra la influencia de un agente de acoplamiento

	Ejemplo 1f	Ejemplo 1h	Ejemplo 1 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	-
Porcentaje de alúmina (% de Al ₂ O ₃)	7,5	7,5	-
Silano funcional (%)	-	0,5	
Flexibilidad (1 x D, % de pre-estiramiento)	20	20	15
Abrasión unidireccional (N)	18	19,6	16
Tangente de delta (°C)	277	285	270
Resistencia a la penetración (°C)	490	500	410

Choque térmico (30' @ 240 °C)	3/3	3/3	2/3
La Tabla 3 muestra que el uso de un agente de acoplamiento mejora adicionalmente las propiedades, especialmente la resistencia a la penetración y la tangente de delta.			

EJEMPLO 2a (preparación de poliéster nanomodificado)

5 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 37,0 g de BYK-LP X 20693, 1,85 g de (3-aminopropil)-triethoxi silano y 172,6 g de ácidos cresílicos. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 4 horas, y a continuación se añadieron 1000 g de una solución de la resina de poliéster del ejemplo 2. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 2 horas, obteniendo un poliéster nanomodificado que tenía un contenido de sólidos de un 36,7 % en masa. En este caso el contenido de silano fue de un 0,5 % en masa y el contenido de nanoalúmina fue de un 5 % en masa.

10 EJEMPLO 3a (preparación de poliésterimida nanomodificada)

15 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 37,0 g de BYK-LP X 20693, 1,85 g de (3-aminopropil)-triethoxi silano y 172,6 g de ácidos cresílicos. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 4 horas, y a continuación se añadieron a dicho matraz 1000 g de una solución de la resina de poliésterimida del ejemplo 3. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 2 horas, obteniendo una poliésterimida nanomodificada que tenía un contenido de sólidos de un 36,8 % en masa. En este caso el contenido de silano fue de un 0,5 % en masa y el contenido de nanoalúmina fue de un 5 % en masa.

20

Tabla 4: Resultados del ensayo del poliéster y la poliésterimida nanomodificados

	Ejemplo 2a	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3a	Ejemplo 3 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	-	BYK LP X 20693	-
Porcentaje de alúmina (% de Al ₂ O ₃)	5	-	5	-
Silano funcional (%)	0,5	-	0,5	-
Flexibilidad (1 x D, % de pre-estiramiento)	30	30	25	25
Abrasión unidireccional (N)	18	14		
Tangente de delta (°C)	188	182	207	204
Resistencia a la penetración (°C)	470	440	440	420
Choque térmico (30' @ 220 °C)	2/3	1/3	2/3	1/3

La Tabla 4 muestra que los productos nanomodificados tienen una mayor resistencia a la penetración que el ejemplo comparativo. También se consigue una mayor resistencia a la abrasión.

EJEMPLO 2b (preparación de poliéster nanomodificado)

25 Como se ha descrito en el ejemplo 2a, el ejemplo 2b se preparó usando N-Dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato en un 0,5 % en masa. Los resultados de esmaltado fueron equivalentes al Ejemplo 2a.

Los hilos esmaltados ensayados en la Tabla 5 se prepararon a partir de hilos de cobre con un espesor de hilo descubierto de 0,71 mm. El esmalte se revistió en primer lugar con poliéster o poliésterimida como revestimiento base (11 capas) más 3 capas de un revestimiento superior de poliamidaimida.

30

Tabla 5: Resultados del ensayo de hilos con revestimiento doble

	Ejemplo 2a (base) + Ejemplo 1h (superior)	Ejemplo 2 + Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 3a + Ejemplo 1h	Ejemplo 3 + Ejemplo 1 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	-	BYK LP X 20693	-
Porcentaje de alúmina (% de Al ₂ O ₃)	5 (base) + 7,5 (superior)	-	5 (base) + 7,5 (superior)	-
Silano funcional (%)	0,5 (base) + 0,5 (superior)	-	0,5 (base) + 0,5 (superior)	-
Flexibilidad (1 x D, % de pre-estiramiento)	20	15	20	15
Abrasión unidireccional (N)	22	19	22	19
Tangente de delta (°C)	181	178	208	205
Resistencia a la penetración (°C)	460	410	450	400
Choque térmico (30' @ 240 °C)	3/3	1/3	3/3	2/3

La Tabla 5 muestra que los sistemas de revestimiento doble modificados con nanomaterial son en ambos casos superiores a los productos sin modificar. En todos los casos mejoran todas las propiedades.

EJEMPLO 4a (preparación de poliuretano nanomodificado)

- 5 Un matraz de tres bocas con un volumen de 2 litros, equipado con un termómetro, un agitador y una unidad de destilación se cargó con 33,0 g de BYK-LP X 20693, 1,65 g de (3-aminopropil)-trietoxi silano y 154 g de ácidos cresílicos. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 4 horas, y a continuación se añadieron a dicho matraz 1000 g de una solución de la resina de poliuretano del ejemplo 4. La mezcla se agitó a continuación a 40 °C durante 2 horas, obteniendo un poliuretano nanomodificado que tenía un contenido de sólidos de un 33,3 % en masa. En este caso el contenido de silano fue de un 0,5 % en masa y el contenido de nanoalúmina fue de un 5 % en masa.

EJEMPLO 4b (preparación de poliuretano nanomodificado)

- 15 Como se ha descrito en el ejemplo 4a, el ejemplo 4b se preparó usando BYK-LP X 20693 y (3-aminopropil)-trietoxi silano en una cantidad tal que el poliuretano nanomodificado obtenido tenía un contenido de sólidos de un 33,3 % en masa, un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 2 % en masa y de silano de un 0,2 % en masa.

EJEMPLO 4c (preparación de poliuretano nanomodificado)

- 20 Como se ha descrito en el ejemplo 4a, el ejemplo 4c se preparó usando BYK-LP X 20693 y (3-aminopropil)-trietoxi silano en una cantidad tal que el poliuretano nanomodificado obtenido tenía un contenido de sólidos de un 33,3 % en masa, un contenido de alúmina (Al₂O₃) de un 1 % en masa y de silano de un 0,1 % en masa.

Tabla 6: Resultados del ensayo de los esmaltes de hilo de poliuretano nanomodificado

	Ejemplo 4a	Ejemplo 4b	Ejemplo 4c	Ejemplo 4 (comparativo)
Nanoaditivo	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	BYK LP X 20693	-
Porcentaje de alúmina (% de Al ₂ O ₃)	5	2	1	-
Silano funcional (%)	0,5	0,2	0,1	-
Soldabilidad (segundos a 380 °C)	2,5	2,5	2,3	2,5
Abrasión unidireccional (N)	15	14	13	12
Tangente de delta (°C)	176	181	182	185

ES 2 430 864 T3

Resistencia a la penetración (°C)	270	280	270	260
Choque térmico (30' @ 220 °C)	2/3	1/3	1/3	0/3
<p>La Tabla 6 muestra que existe un contenido óptimo de nanopartículas de un 2 % que conduce a un aumento significativo de la resistencia a la penetración sin afectar a la soldabilidad del hilo de cobre revestido de poliuretano (0,71 mm de diámetro). También aumenta considerablemente del choque térmico.</p>				

REIVINDICACIONES

1. Uso de nanomateriales en un esmalte de hilo para mejorar las propiedades térmicas del esmalte de hilo, **caracterizado por que**
- 5 la base de polímero del esmalte de hilo se selecciona de entre el grupo que consiste en poliamidaimida, poliéster, poliésterimida, poliuretano y mezclas de los mismos, y **caracterizado por que**
- los nanomateriales se seleccionan de entre el grupo que consiste en nano-óxidos, nano-óxidos metálicos, óxidos metálicos u óxidos hidratados de aluminio, estaño, boro, germanio, galio, plomo, metales de transición, lantánidos, actínidos y mezclas de los mismos, o
- 10 el nanomaterial se selecciona de entre el grupo que consiste en nano-óxidos, nano-óxidos metálicos, óxidos metálicos u óxidos hidratados de aluminio, silicio, titanio, cinc, itrio, vanadio, circonio, níquel y mezclas de los mismos.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**
- 15 el nanomaterial es del grupo de las nanoalúminas.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**
- el radio medio de las nanopartículas está en intervalo de 1 a 300 nm, preferentemente de 2 a 100 nm, especialmente de 5 a 65 nm.
- 20 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**
- el nanomaterial se trata con uno o más agentes de acoplamiento.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que**
- 25 los agentes de acoplamiento se seleccionan de entre el grupo que consiste en alcoxi- o ariloxi-silanos, (isocianatoalquil)-trialcoxi silanos, (aminoalquil)-trialcoxi silanos, anhídridos de (trialcoxisilil)-alquilo, diamino-silanos oligoméricos, titanatos, circonatos y mezclas de los mismos.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** el esmalte de hilo comprende
- 30 a) de un 10 a un 80 %, preferentemente de un 20 a un 70 %, especialmente de un 25 a un 60 %, en peso de base de polímero,
- b) de un 0,01 a un 50 %, preferentemente de un 0,2 a un 20 %, especialmente de un 1,0 a un 10 %, en peso de un nanomaterial
- 35 c) de un 19 a un 90 %, preferentemente de un 29 a un 80 %, especialmente de un 39 a un 74 %, en peso de disolventes, catalizadores de curado, agentes de acoplamiento y aditivos, en los que
- los porcentajes se basan en el total de esmalte de hilo y suman hasta un 100 % en cualquier caso.