



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 436 185

51 Int. Cl.:

C09D 129/14 (2006.01) C09D 7/00 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01) C08L 61/00 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.07.2010 E 10744896 (1)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.10.2013 EP 2462201
- (54) Título: Composición de disolvente y agente de recubrimiento para hilos
- (30) Prioridad:

06.08.2009 DE 102009026343

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.12.2013

(73) Titular/es:

ELANTAS GMBH (100.0%) Abelstr. 43 46483 Wesel, DE

(72) Inventor/es:

SONCINI, GIANCARLO y LIENERT, KLAUS-WILHELM

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Composición de disolvente y agente de recubrimiento para hilos

La presente invención se refiere a una composición de disolvente especial, a un agente de recubrimiento para hilos que contiene polivinilformal como aglutinante y la composición de disolvente, así como a un procedimiento para la producción y al uso.

Estado de la técnica:

10

- Los agentes de recubrimiento para hilos utilizados habitualmente en la actualidad representan en general soluciones de los aglutinantes típicos, tales como por ejemplo polivinilformales, poliésteres, poliesterimidas y resinas de poliuretano en disolventes cresólicos, dado el caso en combinación con fracciones de hidrocarburos comercialmente disponibles.
- Los agentes de recubrimiento para hilos a base de polivinilformales se conocen desde hace mucho tiempo. El aglutinante se compone de poli(alcohol vinílico) que se hizo reaccionar con aldehídos dando polivinilformal. El polímero tiene aún grupos éster restantes de la hidrólisis del poli(acetato de vinilo) para dar poli(alcohol vinílico), así como grupos OH libres, que no han reaccionado con los aldehídos. A través de estos grupos OH tiene lugar, con ayuda de otras resinas, una reticulación para generar una película duroplástica sobre el hilo de cobre.
- 20 En el documento GB 578 882 se describe un barniz para hilos, que se compone de una resina de polivinilformal en combinación con una resina de melamina.
 - La combinación de resina de polivinilformal con resina fenólica se describe en el documento GB 810359 y el documento GB 862 165.
 - La reticulación de la resina de polivinilformal con isocianatos bloqueados es objeto del documento GB 938 119.
- La combinación de todos los agentes de reticulación enumerados se describe en el documento GB 975 455 y el documento GB 1 112 186.
 - Es común a todos los barnices para hilos es el poco cuerpo sólido de los barnices para hilos, que se mueve en el intervalo del 20 al 30 %. La composición de disolvente es con frecuencia, cresol con respecto a nafta disolvente, en la mayoría de los casos en la relación 1:1. Los disolventes cresólicos son habitualmente una mezcla técnica de distintos isómeros de cresol y de xilenol, que pueden contener también fenol. Como diluyente se usan xileno, nafta disolvente, tolueno, etilbenceno, cumeno, benceno pesado, distintos tipos de Solvesso y Shellsol así como Deasol. Estos barnices para hilos tienen en el caso de cuerpos sólidos del 20 al 22 % con frecuencia viscosidades en el intervalo de 3000 a 6000 mPas. Un aumento del cuerpo sólido llevaría a un gran aumento de la viscosidad y por lo tanto los barnices ya no pueden barnizarse. El cresol es además tóxico y por ello es desventajoso desde puntos de vista ecológicos y técnicos de trabajo.
 - La desventaja de los agentes de recubrimiento para hilos conocidos a base de resinas de polivinilformal consiste en que presentan bajos cuerpos sólidos y altas viscosidades, así como que contienen grandes cantidades de cresol como disolvente. Los barnices para hilos libres de cresol son conocidos y se describen, por ejemplo en el documento DE 41 33 161 y el documento US 7.521.498. No obstante, no para los barnices para hilos a base de polivinilformal.
- En la bibliografía se describen con frecuencia como disolvente alternativo, dimetilglicol, etilglicol, isopropilglicol, butilglicol, metildiglicol, etildiglicol, butildiglicol. También se tienen en cuenta ésteres de glicol éter, por ejemplo acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato de butilglicol y acetato de metoxipropilo. Otros ejemplos son carbonatos cíclicos, por ejemplo poli(carbonato de propileno), ésteres cíclicos, gamma-butirolactona así como dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y N-metilpirolidona. Además pueden utilizarse también disolventes aromáticos, alcohol bencílico, dado el caso en combinación con los disolventes mencionados.
 - Por el documento DE 27 40 215 A1 se conocen barnices para hilos a base de resina de polivinilformal, que deben contener determinados glicol éteres como componentes de disolvente. Por el estado de la técnica anterior no se conoce aún ningún disolvente óptimo para formulaciones de barnices para hilos a base de polivinilformal.

50 Objetivo:

55

30

35

La presente invención se ha impuesto el objetivo de desarrollar un barniz para hilos a base de polivinilformal, que no presente las desventajas indicadas y que pueda formularse sin cresol, sin que por ello se vean afectadas negativamente las propiedades técnicas de aplicación. Se encontrará además un uso de una composición de disolvente novedosa para disolver barnices para hilos, barnices de impregnación.

Solución:

Este objetivo se alcanza mediante una composición de disolvente determinada, así como formulaciones de barnices para hilos a base de polivinilformal, que contiene una composición de disolvente determinada, conteniendo composición de disolvente etanol y el uso de la composición de disolvente para disolver barnices para hilos, barnices de impregnación.

ES 2 436 185 T3

Definiciones de términos:

En el contexto de la presente invención, todos los datos de cantidades, siempre que no se indique lo contrario, han de entenderse como datos en peso.

En el contexto de la presente invención, el término "temperatura ambiente" significa una temperatura de 23 °C. Los datos de temperatura, siempre que no se indique lo contrario, están en grados Celsius (°C).

Siempre que no se indique lo contrario, las reacciones indicadas o etapas de procedimiento a presión normal/presión atmosférica, es decir a 1013 mbar.

El término (met)acrilo comprenderá en el contexto de la presente invención tanto metacrilo como acrilo o mezclas de los dos.

En el contexto de la presente invención se entiende en este caso y en lo sucesivo por el cuerpo sólido, la suma de los constituyentes de una formulación de barniz para hilos, que después del endurecimiento forman el sólido de los productos resultantes.

Como disolvente con un alto punto de ebullición/disolvente de alto punto de ebullición se designan en el contexto de la presente invención aquéllos cuyo punto de ebullición asciende al menos a 160 °C (a 1013 mbar de presión).

Descripción detallada:

La presente invención se refiere a

20

25

35

40

45

10

- formulaciones de barnices para hilos a base de polivinilformal que contienen una composición de disolvente que comprende etanol, hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos, disolvente de alto punto de ebullición,
- usos de la composición de disolvente,
- procedimiento para la producción de la formulaciones de barnices para hilos y
 - uso de la formulaciones de barnices para hilos.

La composición de disolvente utilizada de acuerdo con la invención se compone de los siguientes constituyentes:

- de 5 a 40, preferentemente de 10 a 30, de manera especialmente preferida de 12 a 25, partes en peso de etanol.
 - de 10 a 55, preferentemente de 15 a 45, de manera especialmente preferida de 18 a 40, partes en peso de hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos,
 - de 0 a 50, preferentemente de 5 a 40, de manera especialmente preferida de 8 a 35, partes en peso de un disolvente de alto punto de ebullición.

En una variante de la presente invención la composición de disolvente se compone de los tres constituyentes mencionados (etanol, hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos y disolvente de alto punto de ebullición) y adicionalmente de 0 a 3 partes en peso de disolventes adicionales, por ejemplo disolventes cresólicos, que pueden ser una mezcla técnica de distintos isómeros de cresol y de xilenol, que pueden contener también fenol.

En una variante adicional de la presente invención la composición de disolvente se compone de los tres constituyentes mencionados (etanol, hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos y disolvente de alto punto de ebullición) y adicionalmente de 0 a 5 partes en peso de disolventes adicionales, por ejemplo disolventes cresólicos, que pueden ser una mezcla técnica de distintos isómeros de cresol y de xilenol, que pueden contener también fenol.

Como hidrocarburos aromáticos son adecuados en particular tolueno y fracciones técnicas de hidrocarburo que contienen aromáticos, incluyendo xileno, nafta disolvente, tolueno, etilbenceno, cumeno, benceno pesado, distintos tipos de Solvesso y Shellsol así como Deasol. De acuerdo con la invención tiene la mayor preferencia tolueno.

50

Como disolvente con un alto punto de ebullición pueden utilizarse ésteres de alto punto de ebullición, incluyendo ftalato de dimetilo, adipato de dimetilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo. Ésteres de glicol, incluyendo acetato de butilglicol, acetato de etildiglicol han dado, así mismo, buen resultado como compuestos de alto punto de ebullición y pueden utilizarse en la composición de disolvente de acuerdo con la invención.

55

En una variante preferida se utilizan como disolvente con un alto punto de ebullición, ésteres de alto punto de ebullición, incluyendo ftalato de dimetilo, adipato de dimetilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo. Así mismo, pueden utilizarse mezclas de los ésteres de alto punto de ebullición mencionados.

60 De acuerdo con la invención tiene la mayor preferencia ftalato de dimetilo.

De acuerdo con la invención se prefiere especialmente una composición de disolvente a partir de etanol, tolueno y ftalato de dimetilo.

65 En una variante de la presente invención, el etanol utilizado puede ser bioetanol, mediante lo cual se mejora adicionalmente el balance de CO₂ y con ello la ventaja ecológica de la composición de disolvente de acuerdo con la

invención.

La composición de disolvente utilizada de acuerdo con la invención es mucho mejor en comparación con los disolventes que contienen cresol desde puntos de vista ecológicos así como técnicos de seguridad, dado que, a diferencia del cresol, no son tóxicos (en el sentido de la clasificación de sustancias peligrosas).

La composición de disolvente utilizada de acuerdo con la invención es adecuada para disolver los más diversos aglutinantes y agentes de reticulación. Es especialmente adecuada para barnices, especialmente barnices para hilos, en particular composiciones de barniz para hilos a base de polivinilformal.

10

Las composiciones de disolvente utilizadas de acuerdo con la invención se usan por consiguiente preferentemente para barnices para hilos/barnices de impregnación y en particular preferentemente para composiciones de barniz para hilos a base de polivinilformal.

15

Las formulaciones de barnices para hilos de acuerdo con la invención son en sí conocidas y se diferencia de las del estado de la técnica únicamente en que contienen las composiciones de disolvente de acuerdo con la invención.

En el contexto de la presente invención pueden usarse como aglutinante todos los aglutinantes habituales en este campo técnico.

20

De acuerdo con la invención se prefiere formular formulaciones de barnices para hilos a base de resina de polivinilformal.

25

Las resinas de polivinilformal habituales en el mercado se diferencia por el peso molecular, el índice de OH y por el contenido en grupos éster; de acuerdo con la invención pueden utilizarse a este respecto todas las resinas de polivinilformal que pueden obtenerse en el mercado, así como sus mezclas.

Adicionalmente a los aglutinantes puros, en el contexto de la presente invención pueden utilizarse además agentes de reticulación.

30

En el contexto de la presente invención, como agente de reticulación se usan las siguientes sustancias: poliisocianatos bloqueados, resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas de urea etc., en particular seleccionados del grupo que consiste en poliisocianatos bloqueados, resinas fenólicas, resinas de melamina, resinas de urea y mezclas de los mismos.

35

Como agente de reticulación se usa de manera especialmente preferida una combinación de un poliisocianato bloqueado con cresol, una resina fenólica y una resina de melamina.

40

50

Un poliisocianato especialmente preferido de acuerdo con la invención está ramificado con trimetilolpropano y contiene diisocianato de 4,4-metilendifenilo.

Así mismo, de acuerdo con la invención pueden utilizarse resinas fenólicas a base de resoles alquilados, cuyo uso para endurecer OH-poliésteres se conoce por el estado de la técnica.

45 Además, de acuerdo con la invención pueden utilizarse resinas de melamina. Éstas se conocen así mismo por el estado de la técnica para la reticulación de OH-poliésteres.

Además de los aglutinantes, agentes de reticulación y disolventes, los barnices para hilos de acuerdo con la invención pueden contener otros constituyentes seleccionados de colorantes, agentes (auxiliares) de nivelación, catalizadores y mezclas de los mismos.

Las formulaciones de barnices para hilos con propiedades especialmente adecuadas tienen la siguiente composición:

55 del 5 al 40, preferentemente del 10 al 30, de manera especialmente preferida del 12 al 25, % en peso de

- del 10 al 55, preferentemente del 15 al 45, de manera especialmente preferida del 18 al 40, % en peso de hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos,
- del 0 al 50, preferentemente del 5 al 40, de manera especialmente preferida del 8 al 35, % en peso de un 60 disolvente de alto punto de ebullición,
 - del 10 al 40, preferentemente del 15 al 35, de manera especialmente preferida del 20 al 30, % en peso de aglutinante y agente de reticulación, refiriéndose los datos en cada caso al peso total de la formulación de barniz para hilos, que representa el 100 % en peso, y que suman el 100 % en peso.
- En una variante de la presente invención la formulación de barniz para hilos de compone los cuatro constituyentes 65 mencionados (etanol, hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos, disolvente de alto punto de ebullición y

aglutinante + agente de reticulación) y adicionalmente de 0 a 3 partes en peso de disolventes adicionales, por ejemplo disolvente cresólico, que pueden ser una mezcla técnica de isómeros de cresol y de xilenol, que pueden contener también fenol. También en este sentido los datos se refieren en cada caso al peso total de la formulación de barniz para hilos, que representa el 100 % en peso, y que suman el 100 % en peso.

En una variante adicional de la presente invención la formulación de barniz para hilos se compone de los cuatro constituyentes mencionados (etanol, hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos, disolvente de alto punto de ebullición y aglutinante + agente de reticulación) y adicionalmente de 0 a 5 partes en peso de disolventes adicionales, por ejemplo disolvente cresólico, que pueden ser una mezcla técnica de isómeros de cresol y de xilenol, que pueden contener también fenol. También en este sentido los datos se refieren en cada caso al peso total de la formulación de barniz para hilos, que representa el 100 % en peso, y que suman el 100 % en peso.

Las composiciones de disolvente utilizadas de acuerdo con la invención han resultado sorprendentemente como disolventes óptimos para las composiciones de barniz para hilos descritos anteriormente, siendo en particular muy adecuada la composición de disolvente especialmente preferida de etanol, tolueno y ftalato de dimetilo.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de las formulaciones de barnices para hilos se caracteriza por que

a) se dispone la composición de disolvente,

5

10

15

50

- b) en la misma a temperatura elevada se disuelve la resina de polivinilformal,
- c) se enfría y se añaden los componentes restantes y
- d) se homogeneiza el barniz para hilos y dado el caso se filtra.
- A continuación puede tener lugar aún una dilución adicional de la formulación de barniz para hilos hasta la viscosidad de aplicación deseada, preferentemente se usa para ello la composición de disolvente utilizada de acuerdo con la invención.
- La homogeneización en la etapa d) se efectúa preferentemente mediante agitación, pero también son posibles también otros procedimientos de homogeneización, tales como por ejemplo por medio de ultrasonidos. La filtración en la etapa d) tiene lugar en una variante de la presente invención mediante un filtro de 5 a 10 my.
- Los barnices para hilos de polivinilformal de acuerdo con la invención pueden aplicarse por medio de barnizadoras para hilos habituales y endurecerse. A este respecto, el espesor de película de barniz necesario en cada caso puede construirse mediante al menos de 1 hasta 10 aplicaciones individuales, endureciéndose sin burbujas cada aplicación de barniz individual antes de la nueva aplicación de barniz. Las barnizadoras habituales trabajan con velocidades de salida desde 5 hasta 180 m/min, según el grosor del hilo a recubrir. Las temperaturas de horno típicas se encuentran entre 300 y 550 °C.
- 40 Las distintas configuraciones de la presente invención, por ejemplo las de las reivindicaciones dependientes, pueden combinarse entre sí de cualquier manera.

La invención se explica ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

45 <u>Ejemplo 1 - Agente de reticulación de PUR:</u>

29, 5 g de m, p-cresol y 27, 8 g de diisocianato de 4,4-metilendifenilo se hicieron reaccionar con un matraz de tres bocas, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno a 110 °C. Después de 30 minutos se añadieron 5, 5 g de trimetilolpropano y 0, 01 g de dilaurato de dibutilestaño y se mantuvo 2 horas a 130 °C. La preparación se diluyó con 18, 0 g de m, p-cresol y 20 g de Solvesso 100. El agente de reticulación tenía un contenido en sólidos del 40, 3 % con una viscosidad de 6280 mPas.

Ejemplo 2 - Barniz para hilos de polivinilformal 1:

En un matraz de tres bocas, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno se dispusieron 29,0 g de tolueno, 20,0 g de etanol y 19,5 g de ftalato de dimetilo y se calentó hasta 75 °C. A 75 °C se añadieron 13,5 g de resina de polivinilformal (Vinilec®). Después de 2 horas se enfrió hasta 60 °C. La preparación se mezcló con 3,9 g de agente de reticulación de PUR del ejemplo 1, 8,6 g de un resol comercialmente disponible (al 80 % en butanol) (Phenodur® PR612) y 0,5 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Priam ® RMF 7960).
Con 5,0 g de tolueno se ajustó la viscosidad a 2800 mPas. La determinación de sólidos dio como resultado el 21,0

Ejemplo 3 - Barniz para hilos de polivinilformal 2:

En un matraz de tres bocas, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno se dispusieron 34,9 g de tolueno, 23,0 g de etanol y 10,3 g de ftalato de dimetilo y se calentó hasta 75 °C. A 75 °C se añadieron

ES 2 436 185 T3

13,5 g de resina de polivinilformal (Vinilec®). Después de 2 horas se enfrió hasta 60 °C. La preparación se mezcló con 3,9 g de agente de reticulación de PUR del ejemplo 1, 8,6 g de un resol comercialmente disponible (al 80 % en butanol) (Phenodur® PR612) y 0,5 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Priam® RMF 7960). Con 5,0 g de tolueno se ajustó la viscosidad a 2450 mPas. La determinación de sólidos dio como resultado el 20,7 %.

Ejemplo 4 - Barniz para hilos de polivinilformal 3:

5

25

30

En un matraz de tres bocas, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno se dispusieron 20,5 g de tolueno, 13,7 g de etanol y 34,3 g de ftalato de dimetilo y se calentó hasta 75 °C. A 75 °C se añadieron 13,5 g de resina de polivinilformal (Vinilec®). Después de 2 horas se enfrió hasta 60 °C. La preparación se mezcló con 3,9 g de agente de reticulación de PUR del ejemplo 1, 8,6 g de un resol comercialmente disponible (al 80 % en butanol) (Phenodur® PR612) y 0,5 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Priam® RMF 7960). Con 5,0 g de tolueno se ajustó la viscosidad a 3480 mPas. La determinación de sólidos dio como resultado el 21,2 %.

Ejemplo 5 - Ejemplo de comparación de barniz para hilos de polivinilformal cresólico:

En un matraz de tres bocas, dotado de agitador, refrigerador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno se dispusieron 30 g de m, p-cresol y se calentó hasta 75 °C. A 75 °C se añadieron 13, 5 g de resina de polivinilformal (Vinilec®). Después de 2 horas se enfrió hasta 60 °C. La preparación se mezcló con 3,9 g de agente de reticulación de PUR del ejemplo 1, 8,6 g de un resol comercialmente disponible (al 80 %) (Phenodur® PR612) y 0,5 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Priam® RMF 7960). Con 44, 0 g de Solvesso 100 se ajustó la viscosidad a 6500 mPas. El sólido ascendió al 20, 8 %.

Ejemplo 6 - Resultados de barnizado:

El barniz para hilos de polivinilformal 1 se barnizó en una barnizadora vertical habitual en la industria con las siguientes condiciones de barnizado:

Diámetro de hilo: 4,124 mm Aumento de diámetro: 0,097 mm Número de pasos: 10

35 El examen tuvo lugar según la norma IEC 851.

Alargamiento de rotura: 37 %
Tensión de rotura: 14300 V
Alargamiento de fibra exterior: 39 % + 3xd

40 Choque térmico (30 %+1xd): adecuado a 200 ºC/30 min

Poros: ninguno

Los barnices de polivinilformal 2 y 3 así como el barniz cresólico proporcionaron resultados de barnizado idénticos.

REIVINDICACIONES

- 1. Formulación de barniz para hilos a base de polivinilformal con la siguiente composición
- del 5 al 40 % en peso de etanol,

5

10

30

35

- del 10 al 55 % en peso de hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos,
- del 0 al 50 % en peso de disolvente de alto punto de ebullición,
- del 10 al 40 % en peso de aglutinante a base de resina de polivinilformal y agente de reticulación, refiriéndose los datos en cada caso al peso total de la formulación de barniz para hilos, que representa el 100 % en peso, y que suman el 100 % en peso, y

siendo el disolvente de alto punto de ebullición un éster o éster de glicol de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de al menos 160 °C.

- 15 2. Formulación de barniz para hilos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el hidrocarburo aromático es tolueno.
- 3. Formulación de barniz para hilos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el disolvente de alto punto de ebullición es un éster de alto punto de ebullición seleccionado de ftalato de dimetilo, adipato de dimetilo, succinato de dimetilo y/o glutarato de dimetilo.
 - 4. Formulación de barniz para hilos de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el disolvente de alto punto de ebullición es ftalato de dimetilo.
- 5. Uso de la formulación de barniz para hilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, para la producción de hilos de arrollamiento.
 - 6. Procedimiento para la producción de formulaciones de barniz para hilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que
 - a) se dispone la composición de disolvente,
 - b) a temperatura elevada se disuelve en la misma la resina de polivinilformal,
 - c) se enfría y se añaden los componentes restantes y
 - d) se homogeneiza el barniz para hilos y dado el caso se filtra.
 - 7. Uso de una composición de disolvente que se compone de
 - de 5 a 40 partes en peso de etanol,
 - de 10 a 55 partes en peso de hidrocarburo aromático o mezcla de hidrocarburos,
- de 0 a 50 partes en peso de un disolvente de alto punto de ebullición,

siendo el disolvente de alto punto de ebullición un éster o éster de glicol de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de al menos 160 ºC para disolver barnices para hilos, barnices de impregnación.

7