

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 380**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)	C08G 77/455	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)	C08G 77/458	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)	C09D 175/04	(2006.01)
C08G 18/34	(2006.01)	C09D 175/06	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)	C09D 175/12	(2006.01)
C08G 18/61	(2006.01)	C09D 183/10	(2006.01)
C08G 77/12	(2006.01)	C09D 7/12	(2006.01)
C08G 77/20	(2006.01)		
C08G 77/42	(2006.01)		
C08G 77/445	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2011 PCT/EP2011/063796**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12020067**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2011 E 11748615 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2603535**

54 Título: **Esmaltes electroaislantes de polímeros modificados y conductores eléctricos con capacidad de deslizamiento mejorada obtenidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:
10.08.2010 DE 102010039168

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:
**SCHWERING & HASSE ELEKTRODRAHT GMBH
(100.0%)
Pyrmonter Straße 3-5
32676 Lügde, DE**

72 Inventor/es:
**BREMSER, WOLFGANG;
RESSEL, JÖRG y
REICHER, JOHANN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 623 380 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 electroaislantes de polímeros modificados y conductores eléctricos con capacidad de deslizamiento mejorada obtenidos a partir de los mismos

5 La presente invención se refiere a esmaltes electroaislantes, que contienen un polímero, que comprenden un polímero base y unidades de modificación que son incompatibles con el polímero base tras endurecimiento del polímero, y conducen a la formación de fases separadas en la superficie, así como a procedimientos para su obtención. Los esmaltes electroaislantes presentan un bajo coeficiente de fricción y una baja resistencia de fricción, y son apropiados preferentemente para el revestimiento de alambres.

10 Los esmaltes electroaislantes se emplean para el revestimiento de alambres que se utilizan como conductores eléctricos en componentes eléctricos, como bobinas, rotores y estatores. Para obtener estos componentes eléctricos, el alambre revestido se enrolla con bobinadoras automatizadas. En este caso, los alambres eléctricos esmaltados no se debían dañar en los bordes del componente eléctrico, y se debían insertar fácilmente en las ranuras de los componentes para poder obtener una alta densidad de empaquetadura de alambre en los componentes eléctricos. Son necesarias altas densidades de empaquetadura para obtener una potencia de inducción óptima. Además es deseable una alta densidad de empaquetadura, ya que las máquinas eléctricas, como por ejemplo motores eléctricos, que contienen tales componentes eléctricos, se miniaturizan en medida creciente, puesto que existe una demanda acrecentada de aparatos cada vez más reducidos.

20 Por lo tanto, para evitar posiciones defectuosas del alambre en los componentes eléctricos y obtener altas densidades de empaquetadura, los conductores eléctricos aislados deben presentar una buena capacidad de deslizamiento. Una buena capacidad de deslizamiento posibilita además la elaboración del alambre en bobinadoras de alta velocidad modernas, en las que sistemas de torsión, ajuste y guía someten al alambre a esfuerzo extremo. Una buena capacidad de deslizamiento de alambres, y el deslizamiento de los alambres respectivamente vinculado a la misma, mejoran la apariencia del arrollado sobre la bobina. Por estos motivos, la característica de la capacidad de deslizamiento de alambres se ha desarrollado para dar una importante característica de calidad para la obtención y elaboración de alambres aislados.

30 Para obtener una buena capacidad de deslizamiento de alambres, en primer lugar se aplica convencionalmente una capa electroaislante a base de poliésteres y poliesterimidadas, poliimidadas y poliamidoimidadas, y poliamidas y poliésteres autorreticulantes, que se reticulan con aductos de poliisocianato bloqueados. Tras la aplicación de la capa electroaislante efectiva sobre el alambre se aplica un agente deslizante como capa externa. Como agentes deslizantes se emplean ceras naturales, ceras montana, ceras de polietileno y copolímeros con polímeros de propileno de α -olefinas superiores, óxidos de polipropileno, ésteres de polioles funcionales superiores y ácidos grasos de cadena más larga. Sin embargo, el empleo de tales agentes de deslizamiento puede ser problemático, ya que, en especial, agentes deslizantes a base de hidrocarburos, ésteres de ácidos grasos y óxidos de polipropileno, no son estables a las muy elevadas temperaturas de aplicación habituales para esmaltes electroaislantes, de más de 450°C. Los agentes deslizantes a base de cera de parafina se presentan habitualmente como disolución en bencina de ensayo. No obstante, debido a la bencina de ensayo que se evapora, tales agentes deslizantes son problemáticos por motivos ecológicos, así como por motivos sanitarios.

40 En el documento WO 2007/045575 se describe un agente deslizante para alambres esmaltados a base de una dispersión de politetrafluoretileno, que debe presentar coeficientes de fricción mejorados y es compatible con el medio ambiente. Sin embargo, el agente deslizante se debe aplicar sobre el alambre ya esmaltado en un paso de proceso separado.

Otro planteamiento para poner a disposición esmaltes electroaislantes con buena capacidad de deslizamiento consiste en añadir al esmalte un agente deslizante. Tal esmalte se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 823 120, donde el esmalte contiene cera de polietileno como agente deslizante interno.

45 En otro planteamiento para la mejora de la capacidad de deslizamiento de esmaltes electroaislantes, los polímeros contenidos en el esmalte se funcionalizan con componentes. El documento EP 0 033 224 y EP 0 072 178 describen esmaltes electroaislantes a base de polímeros, por ejemplo poliamidoimidadas, que están modificados con grupos alquilo terminales de cadena más largas.

50 Además son conocidos esmaltes electroaislantes en los que mezclan físicamente polisiloxanos en el esmalte, o funcionalizándose con polisiloxanos los polímeros contenidos en el esmalte. El documento EP 1 176 611 describe, a modo de ejemplo, alambres aislados que presentan una resina de poliamidoimida, que está modificada en posición terminal con alcoxi- o ariloxi-siloxanos que contienen un grupo glicidiléter. El documento EP 0 447 789 describe esmaltes aislantes que contienen un copolímero funcionalizado con polisiloxanos. No se encuentra una descripción

más detallada del polisiloxano empleado. El documento DE 20 00 638 (US 3,632,440) describe igualmente un material aislante en el que se añade con mezclado una resina polimérica o se funcionaliza la resina polimérica mediante polisiloxanos. No se muestra una funcionalización de la resina polimérica con polisiloxanos de cadena larga. El documento US 2003/0215650 describe la modificación de compuestos polímeros con polisiloxanos de cadena corta. Una tarea de la invención es poner a disposición un esmalte electroaislante que presente muy buena capacidad de deslizamiento en la superficie en combinación con estabilidad térmica elevada, flexibilidad y buenas propiedades dieléctricas.

Según la invención, esta tarea se soluciona mediante la puesta a disposición de un esmalte electroaislante que contiene un polímero funcionalizado, que comprende un polímero básico y unidades de modificación, que son incompatibles con el polímero base tras endurecimiento, en especial endurecimiento térmico del polímero, seleccionándose el polímero base a partir del grupo constituido por poliamidoimidias, poliesterimidias, poliamidas, poliuretanos, poliimidias, poliesteramidoimidias, poliepóxidos, mezclas o combinaciones de los mismos. En el caso de las unidades de modificación se trata de polidialquilsiloxanos, que presentan 40 a 500 unidades de Si. Las unidades de modificación son incompatibles con el polímero base tras un endurecimiento, o bien formación de película, de modo que se efectúa una autoestructuración de la superficie. En este caso se forma una fase separada del polímero base, que se presenta en especial en la superficie externa de la película de esmalte endurecida, y mejora las propiedades de deslizamiento de la película de esmalte.

La invención combina las propiedades ventajosas de un polímero base, por ejemplo estabilidad química y/o dureza, con las propiedades ventajosas de las unidades de modificación, por ejemplo reducción de adherencia o/y reducción de fricción. Ya que las unidades de modificación están fijadas químicamente, y en especial unidas al polímero base mediante enlace covalente, se impide una emisión de unidades de modificación al entorno, y en especial un sangrado.

Por consiguiente, el esmalte electroaislante según la invención presenta en especial una separación de fases en la superficie, es decir, zonas separadas en la superficie formadas por polímero base, y otras zonas separadas formadas por unidades de modificación. Se descubrió que el esmalte endurecido según la invención presenta una superficie estructurada anisotrópica constituida por matriz polar y zonas no polares separadas. También se pudo verificar diferencias en las propiedades mecánicas, esto es, en especial una matriz rígida polar, en especial una matriz de polímero base rígida polar, y de modo especialmente preferente una matriz de poliamidoimida rígida polar, y zonas blandas "líquidas" separadas, formadas por unidades de modificación, en especial polisiloxanos, y de modo aún más preferente separaciones de fases PDMS.

Los esmaltes electroaislantes se presentan habitualmente como disolución coloidal o como dispersión de partículas de polímero en un disolvente. Las partículas de polímero se pueden presentar en forma de partículas coloidales o en forma de partículas de gel. Las partículas de gel pueden presentar unidades de modificación en el lado externo, por ejemplo en estructura tipo cepillo (brush). En caso dado, están presentes otros componentes, como aditivos.

Los polímeros contenidos en el esmalte electroaislante según la invención comprenden un polímero base que está funcionalizado, o bien modificado con unidades de modificación. Los polímeros base se seleccionan a partir del grupo constituido por poliamidoimidias, poliesterimidias, poliamidas, poliuretanos, poliimidias, poliesteramidoimidias, poliepóxidos, mezclas o combinaciones de los mismos. En una forma de realización preferente, el polímero base es una poliamidoimida y/o una poliesterimida, muy preferentemente una poliamidoimida. La obtención de tales polímeros es conocida.

El polímero base se puede seleccionar en función del empleo deseado. En el caso de empleo en esmaltes electroaislantes se aplican preferentemente poliamidoimidias o/y poliesterimidias.

Los polímeros según la presente invención contienen un polímero base que presenta al menos una unidad de modificación. En el caso de la unidad de modificación se trata de un polidialquilsiloxano, y de modo aún más preferente de un polidimetilsiloxano. Las unidades de modificación están acopladas al polímero base en especial mediante enlace covalente.

Además del polímero, los esmaltes electroaislantes contienen también disolventes, que se describen a continuación. La fracción de cuerpo sólido del polímero en el esmalte electroaislante asciende habitualmente al menos a un 10 %, al menos un 20 %, al menos un 25 %, al menos un 30 %, al menos un 35 % y hasta un 45 %, 50%, 60% 70% (masa/masa). Como componentes ulteriores, el esmalte electroaislante puede contener aditivos que se describen a continuación.

Sorprendentemente se verificó que en el esmalte electroaislante, que es obtenible mediante endurecimiento, en especial endurecimiento térmico, se producen zonas separadas en la superficie. De este modo se mejora el

coeficiente de fricción y la resistencia de fricción de los esmaltes electroaislados endurecidos. Simultáneamente se conservan también una buena estabilidad térmica y flexibilidad.

Las unidades de modificación de la presente invención se distinguen por que, en el caso de aplicación de un esmalte que contiene un polímero con tales unidades sobre una placa metálica, por ejemplo una placa de aluminio, o sobre una placa de vidrio en un grosor de 5 μm a 20 μm , y tras endurecimiento térmico a una temperatura de cochura de más de 100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 220 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ o 300 $^{\circ}\text{C}$, en especial de 250 $^{\circ}\text{C}$, y un tiempo de cochura de 2 a 15 minutos, preferentemente 10 minutos, se presentan zonas separadas en la superficie. La fracción de estas zonas respecto a la superficie total se puede determinar, por ejemplo, mediante microscopía electrónica de barrido.

- 5 La fracción de zonas separadas en la superficie, en las que se encuentran unidades de modificación, - en especial en el caso de una fracción de componentes con unidades de modificación de un 20 % en masa referido al polímero total - asciende preferentemente al menos a un 5 % de superficie, al menos un 15 % de superficie, al menos un 20 % de superficie, al menos un 30 % de superficie, al menos un 40 % de superficie, al menos un 50 % de superficie y hasta un 60 % de superficie, hasta un 70 % de superficie, hasta un 80 % de superficie, hasta un 90 % de superficie o hasta un 95 % de superficie, respecto a la superficie total. Correspondientemente, la fracción de zonas en la superficie en las que se encuentra polímero base asciende al menos a un 5 % de superficie, al menos un 15 % de superficie, al menos un 20 % de superficie, al menos un 30 % de superficie, al menos un 40 % de superficie, al menos un 50 % de superficie y hasta un 60 % de superficie, hasta un 70 % de superficie, hasta un 80 % de superficie, hasta un 90 % de superficie o hasta un 95 % de superficie, respecto a la superficie total.
- 10
- 15
- 20 Las distintas zonas separadas presentan preferentemente un tamaño de al menos 0,1 μm , preferentemente al menos 0,2 μm . El tamaño de zonas separadas puede variar en gran medida, y situarse también en el intervalo de hasta varios μm , en especial hasta 10 μm , preferentemente hasta 5 μm .

Las unidades de modificación incompatibles con el polímero base en el endurecimiento, o bien la formación de película, son polisiloxanos de cadena larga. Los polisiloxanos son cadenas de átomos de silicio que están enlazados con átomos de oxígeno. Las valencias libres del silicio están ocupadas por cadenas de alquilo que, en caso dado, están substituidas por halógeno, OH, COOH y/o amino. Cadenas laterales preferentes son $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquilo, en especial metilo. Como unidades de modificación se emplean correspondientemente polidialquilsiloxanos (PDAS), y en especial son particularmente preferentes polidimetilsiloxanos (PDMS).

25

Los grupos terminales de los polisiloxanos pueden ser, independientemente entre sí, restos seleccionados a partir de alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquínilo, arilo o heteroarilo, que pueden estar substituidos, en caso dado, por halógeno, OH, COOH, cicloalquilo, epóxidos y/o amino. Los polisiloxanos están enlazados con el polímero base a través de un o ambos grupos terminales y/o una o varias cadenas laterales. El enlace se efectúa a través de al menos un grupo reactivo que comprende, por ejemplo, grupos OH, SH, COOH, NH_2 , CN, OCN, anhídrido, epoxi y/o halógeno, y ha reaccionado con un grupo complementario reactivo en el polímero base. Pueden estar presentes uno o varios grupos reactivos, preferentemente uno o dos grupos reactivos, o en uno o en ambos extremos de siloxano. De modo especialmente preferente se presentan dos grupos reactivos en un extremo de polisiloxano.

30

35

La introducción de unidades de modificación en el polímero base se efectúa preferentemente a través de componentes modificados, por ejemplo monómeros, que comprenden las unidades de modificación enlazadas a través de grupos reactivos, que se someten a una reacción de polimerización con componentes no modificados.

En una forma de realización preferente se pueden introducir unidades de modificación con un grupo reactivo en el polímero a funcionalizar haciéndose reaccionar las mismas, por ejemplo, en primer lugar en una proporción molar de 1 : 1 con una unidad trímica de monómero, como por ejemplo un aducto de isocianato trímico. El compuesto que se produce en este caso puede reaccionar a continuación, por ejemplo, con el grupo isocianato remanente con los grupos reactivos de los monómeros ulteriores, y formar de este modo un segmento de cadena de un polímero funcionalizado.

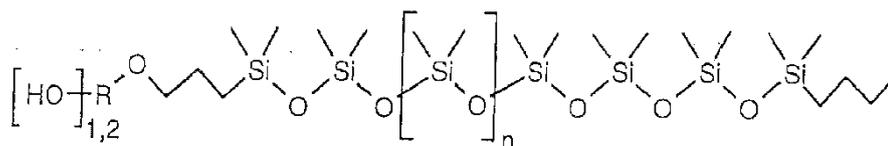
40

45

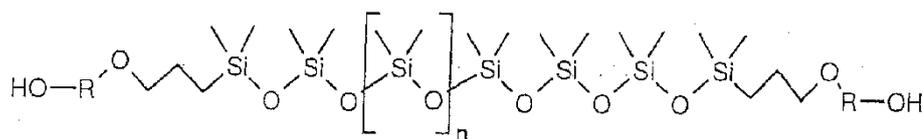
Los polisiloxanos están constituidos por varias unidades de siloxano (unidades de Si), que están enlazadas entre sí a través de átomos de oxígeno. Los polisiloxanos pueden presentar 40 a 500 unidades de Si, preferentemente 40 a 400 unidades de Si, de modo especialmente preferente 50 a 200 unidades de Si, y del modo más preferente 60 a 150 unidades de Si. Se entiende por polisiloxanos de cadena larga en especial polisiloxanos que presentan al menos 40, y en especial al menos 60 unidades de Si, y hasta 500, preferentemente hasta 300, en especial hasta 200, y del modo más preferente hasta 150 unidades de Si.

50

En una forma de realización preferente, los polisiloxanos son polisimetilsiloxanos (PDMS). Polidimetilsiloxanos apropiados son, a modo de ejemplo,

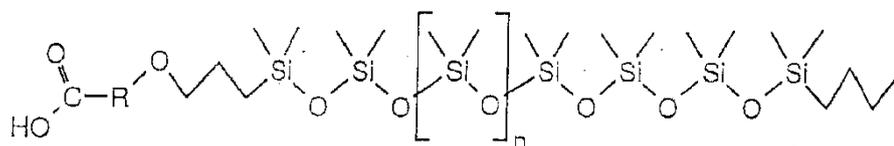


α-hidroxi-alcoxi-ω-alkilpolidimetilsiloxanos (fórmula I),

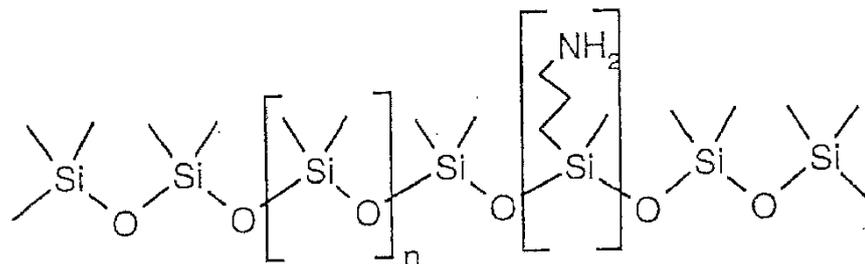


5

bis-(hidroxialcoxi-til)-polidimetilsiloxanos (fórmula II),



10 α-carboxialcoxi-propil-ω-butil-polidimetilsiloxanos (fórmula III) y



Aminopropilpolidimetilsiloxanos (fórmula IV). n se selecciona para dar longitudes de cadena en el intervalo citado anteriormente. R representa un resto alqueno, en especial un resto alqueno con 1 a 30, preferentemente con 2 a 6 átomos de carbono.

15 Preferentemente se emplean polidimetilsiloxanos mono- o difuncionales. Es especialmente preferente un polidimetilsiloxano α-difuncional, como se representa, por ejemplo, en la fórmula I. En la figura 2 se muestran algunos polidimetilsiloxanos a modo de ejemplo. En una forma de realización especialmente preferente, el polidimetilsiloxano es α-(2,2-dimetilolbutoxi)-propil-ω-n-butilpoli-dimetilsiloxano. La obtención de tales polidimetilsiloxanos es conocida, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 430 216.

20 Debido a su peso molecular, relativamente elevado, incluso en el caso de fracciones másicas más elevadas, los polisiloxanos reducen el peso molecular medio de los polímeros, en especial de poliamidoimidas y poliimidas, menos que los componentes moleculares más reducidos en el caso de fracciones másicas comparables. Por lo tanto, las propiedades de la película de esmalte electroaislante no se reducen prácticamente mediante la introducción de unidades de modificación.

25 Para la disposición de las unidades de modificación, por ejemplo de polisiloxanos, y el polímero básico en el polímero según la invención, existen diversas formas de realización.

Las unidades de modificación pueden formar con el polímero básico polímeros modificados en los extremos de cadenas (véase, por ejemplo, la figura 3a) o una cadena de polímero de las unidades de modificación con unidades de polímero base enlazadas a la misma (véase, por ejemplo, la figura 3b).

5 Las unidades de modificación di- o polifuncionales pueden formar un polímero unido por elemento enlazante con unidades del polímero base (véase, por ejemplo, la figura 3c) o un copolímero en bloques (véase, por ejemplo, la figura 3d). En este caso se emplea preferentemente la unidad de modificación que presenta dos grupos reactivos en uno de los grupos terminales y no presenta ningún grupo reactivo en el otro. Esto conduce entonces a una inserción de la unidad de modificación como elemento enlazante en el polímero base (véase la figura 3c). Alternativamente se puede emplear una unidad α,ω -difuncional que presente grupos reactivos en cada grupo terminal. Esto conduce entonces a la formación de un copolímero en bloques (véase también la figura 3d).

10 En una forma de realización preferente se emplea polímero base unido por elemento enlazante, en especial poliamidoimida o/y poliesterimida unida por elemento enlazante, actuando polisiloxano, en especial polidimetilsiloxano, que presenta preferentemente 60 a 80 unidades de Si, por ejemplo aproximadamente 65 unidades de Si, como elemento enlazante entre las unidades de polímero base, en especial unidades de polímero poliamidoimida y/o unidades de poliesterimida (véase la figura 3c).

15 En otra forma preferente de realización se emplea polímero base modificado con grupos terminales, en especial poliamidoimida o/y poliesterimida modificada con grupos terminales, presentando el polisiloxano empleado, en especial polidimetilsiloxano, preferentemente 60 a 80 unidades de Si, por ejemplo aproximadamente 65 unidades de Si (véase la figura 3a).

En otra forma de realización preferente se emplean unidades de modificación funcionalizadas con cadenas laterales, por ejemplo con grupos aminoalquilo, que reaccionan con grupos reactivos, por ejemplo grupos isocianato del polímero base, por ejemplo de una poliamidoimida o/y de una poliesterimida (véase también la figura 3b).

20 En otra forma de realización se emplean polímeros funcionalizados, formando los polisiloxanos terminados en α,ω -bis-hidroalquilo, en especial polidimetilsiloxanos terminados en α,ω -bis-hidroalquilo, un copolímero en bloques con el polímero base, por ejemplo una poliamidoimida o/y una poliesterimida (véase la figura 3d).

25 Se obtienen resultados especialmente ventajosos respecto a la capacidad de deslizamiento del esmalte electroaislante si se emplean combinaciones o mezclas de polímeros con varias unidades de modificación diferentes, que presentan diversas longitudes de cadenas, por ejemplo un número diferente de unidades de Si. A modo de ejemplo, es especialmente preferente la combinación de polímeros, estando funcionalizado el primer polímero con un polisiloxano, en especial un polidimetilsiloxano con aproximadamente 60-80 unidades de Si, y estando funcionalizado el segundo polímero con un polisiloxano, en especial un polidimetilsiloxano con aproximadamente 120-140 unidades de Si. La proporción másica del primer y segundo polímero asciende, por ejemplo, a 10 : 90 a 90 : 10, preferentemente 30 : 70 a 70 : 30, de modo especialmente preferente 40 : 60 a 60 : 40, por ejemplo 50 : 50.

30 En una forma de realización preferente se mezcla un polímero base modificado en los extremos de cadenas, en especial una poliamidoimida o/y poliesterimida modificada en sus extremos de cadenas (véase la figura 3a), presentando los grupos terminales 120-140 unidades de Si, por ejemplo aproximadamente 132 unidades de Si, con un polímero base unido por elemento enlazante, en especial una poliamidoimida o/y poliesterimida (véase la figura 3c), presentando el elemento enlazante de polisiloxano 50 a 70 unidades de Si, por ejemplo aproximadamente 65 unidades de Si, en una proporción másica de 0,8 : 1,2 a 1,2 : 0,8, y en especial de 1 : 1.

35 La fracción de componentes con unidades de modificación, referida al polímero total, asciende preferentemente a un 2 hasta un 70 % en masa, preferentemente un 5 a un 50 % en masa, y de modo especialmente preferente un 10 a un 30 % en masa. Una fracción de componentes con unidades de modificación de un 15-25 % en masa es la más preferente. Se pueden mezclar polímeros con una fracción más elevada de unidades de modificación con polímeros que no contienen unidades de modificación. También es posible emplear mezclas de polímeros con unidades de modificación que contienen diferentes % en masa de unidades de modificación, con diversos polímeros que no contienen unidades de modificación.

40 Para obtener el polímero que comprende un polímero base y unidades de modificación, a modo de ejemplo, los polioles que se emplean para la obtención de poliesterimidas pueden reaccionar con grupos carboxilo y grupos anhídrido de las unidades de modificación bajo formación de ésteres. Los ácidos policarboxílicos y anhídridos de ácidos policarboxílicos, que se emplean para la obtención de poliamidas, poliesterimidas, poliamidoimidas y poliimididas, pueden reaccionar con grupos OH de las unidades de modificación bajo formación de ésteres, y con grupos amino bajo formación de amidas. Los poliisocianatos que se emplean para la obtención de poliesterimidas, poliamidoimidas y poliimididas, pueden reaccionar con grupos OH de las unidades de modificación bajo formación de grupos uretano. Los poliisocianatos pueden reaccionar igualmente con grupos amino de las unidades de modificación bajo formación de grupos urea.

Las poliamidas para esmaltes electroaislantes están constituidas preferente por ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas y/o por lactamas, o bien ácidos aminocarboxílicos.

Como monómeros para la obtención de poliesterimidadas se emplean preferentemente ácido tereftálico o el dimetiléster de ácido tereftálico, anhídrido de ácido trimelítico, glicerina o isocianurato de trishidroxietilo y etilenglicol.

5 Se pueden obtener poliimidadas a partir de dianhídridos de ácido tetracarboxílico, empleándose preferentemente dianhídrido de ácido piromelítico (PMDA, dianhídrido de ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico), y diisocianatos aromáticos, empleándose preferentemente óxido de 4,4'-diisocianatodifenilo y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI).

10 Se pueden obtener poliamidoimidadas a partir de anhídridos de ácido tricarboxílico, empleándose preferentemente dianhídrido de ácido trimelítico (TMA, anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico), y diisocianatos aromáticos, empleándose preferentemente 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Otro objeto de la invención es un esmalte electroaislante endurecido, obtenible mediante endurecimiento, en especial endurecimiento térmico de un esmalte electroaislante según la invención, presentándose zonas separadas en la superficie del esmalte electroaislante endurecido.

15 En este caso, un endurecimiento térmico comprende en especial un tratamiento térmico de 400°C a 700°C, preferentemente de 450°C a 600°C, y de modo aún más preferente de 525°C a 625°C.

20 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la obtención del esmalte electroaislante según la invención, caracterizado por que se polimeriza un primer componente modificado, por ejemplo un monómero o un prepolímero, que presenta al menos una unidad de modificación, con al menos un segundo monómero, para obtener un polímero con unidades de modificación que se formula junto con un disolvente, y en caso dado aditivos, para dar un esmalte electroaislante.

En una forma de realización especialmente preferente, el esmalte electroaislante según la invención se obtiene haciéndose reaccionar un diisocianato con un polisiloxano con grupos reactivos, por ejemplo OH, COOH o NH₂, y polimerizándose a continuación el producto de reacción, por ejemplo un prepolímero, con un anhídrido de ácido.

25 Los polímeros obtenidos, que se presentan como disoluciones o dispersiones coloidales, se completan para dar esmaltes electroaislantes aptos para aplicación. Los polímeros se pueden diluir con disolventes apropiados a la viscosidad deseada. Los esmaltes aptos para aplicación presentan preferentemente una viscosidad de 10 a 2500 mPa*s, preferentemente de 100 a 800 mPa*s, y de modo especialmente preferente de 200 a 500 mPa*s.

30 Los disolventes apropiados para la obtención de esmaltes electroaislantes son, a modo de ejemplo, cresoles y xilenos, que contienen, en caso dado, una fracción de fenol, glicoléteres, a modo de ejemplo un éter de oligoglicoles, como por ejemplo metildiglicol, glicoléteréster, como por ejemplo acetato de butildiglicol, carbonato de propileno, alcoholes superiores, como por ejemplo alcohol bencílico y alcohol de diacetona, y cetonas superiores, como por ejemplo isoforona. Para el control de la viscosidad, por ejemplo respecto al cuerpo sólido de aplicación, se pueden emplear agentes diluyentes, como por ejemplo hidrocarburos aromáticos, como xilenos y compuestos aromáticos C₃-C₅, que pueden contener también alquinaltalinas. En este caso se citan como ejemplo
35 Solvesso®100, Solvesso®150, Solvesso®200, productos comerciales de Exxon.

En tanto se empleen poliisocianatos para la obtención de polímeros funcionalizados, preferentemente se utilizan disolventes polares sin hidrógeno reactivo, como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona o N,N-dimetilacetamida. Los denominados disolventes de proceso constituyen un componente del esmalte electroaislante.

40 Además se añaden, en caso dado, aditivos, como por ejemplo catalizadores y componentes de reticulación. Según la presente invención, en el caso de los catalizadores se trata, a modo de ejemplo, de catalizadores de transesterificación, como por ejemplo titanato de tetrabutilo, o catalizadores de transuretización, como por ejemplo sales de estaño orgánicas. Como componentes de reticulación se pueden emplear, por ejemplo, en tanto se utilicen poliéteres como polímeros, cantidades de poliisocianato bloqueado necesarias para la reticulación de uretano, por ejemplo mezclas de isómeros y derivados de diisocianatodifenilmetano, bloqueado con cresoles. Otros aditivos
45 pueden ser, por ejemplo, antiespumantes y aditivos eluyentes.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un alambre revestido, caracterizado por que se polimeriza un primer componente modificado, por ejemplo un monómero o un prepolímero, con al menos una unidad de modificación con al menos un segundo monómero, para obtener un polímero con unidades de modificación, que se formula junto con un disolvente, y en caso dado aditivos, para dar un esmalte

electroaislante, y se aplica el esmalte electroaislante sobre un alambre, y se somete a un proceso de cochura, presentándose zonas separadas en la superficie del esmalte electroaislante endurecido.

5 Durante el proceso de cochura tiene lugar el proceso de formación de película del esmalte electroaislante. En este caso, los disolventes se evaporan, y en caso dado se producen reacciones de reticulación. Por otra parte, durante el proceso de cochura tiene lugar una separación de fases del polímero y de las unidades de modificación incompatibles con el mismo. De este modo, las unidades de modificación se orientan en la superficie del esmalte electroaislante, mediante lo cual se obtiene una capacidad de deslizamiento mejorada. La separación de fases conduce a una superficie no homogénea del esmalte electroaislante, que se evidencia mediante una estructura superficial modificada frente al esmalte electroaislante sin unidades de modificación. Actualmente se supone que la incompatibilidad del polímero con las unidades de modificación se puede atribuir a la tendencia de la fracción de polímero a formar interacciones polares y a la tendencia de las unidades de modificación a interacciones apolares.

15 El esmalte electroaislante según la invención se emplea preferentemente para la aplicación sobre un alambre, en especial sobre un alambre de cobre. El alambre representa preferentemente un conductor eléctrico. Un conductor eléctrico según la presente invención es un medio que posee soportes de carga móviles libremente y, por lo tanto, es apto para el transporte de corriente eléctrica. Conductores eléctricos preferentes según la presente invención son metales o aleaciones metálicas, en especial cobre y aluminio.

20 Los alambres se revisten habitualmente con diversos materiales de esmaltado en el procedimiento de varias capas. Por lo tanto, en una forma de realización preferente, el esmalte electroaislante según la invención se aplica como capa externa sobre un alambre, que ya está revestido con un esmalte electroaislante sin unidades de modificación. El alambre sobre el que se aplica el esmalte electroaislante según la invención como capa externa, puede contener como capas inferiores uno o varios esmaltes electroaislantes sin unidades de modificación.

25 El esmalte electroaislante obtenido según la invención se aplica preferentemente con máquinas de esmaltado habituales, que pueden presentar una disposición horizontal y vertical, sobre alambres, preferentemente alambres de cobre. Los alambres pueden presentar diámetros de 0,01 a 10 mm, preferentemente 0,01 a 3,0 mm, y se puede tratar de alambres planos o perfilados. El esmalte electroaislante se aplica en 2 a 40 inmersiones, preferentemente 4 a 30, de modo más preferente en 8 a 25 inmersiones, por ejemplo a través de rascadores de fieltro o toberas. A continuación se efectúa un endurecimiento. En este caso, el esmalte de electroinmersión se cochura preferentemente en el horno de aire circulante con temperaturas de aire circulante de 400°C a 700°C, preferentemente 450°C a 600°C, de modo más preferente 525°C a 625°C. En una forma de realización preferente, el proceso de esmaltado se lleva a cabo continuamente, y los alambres esmaltados se guían con velocidades de extracción de 20 a 250 m/min, preferentemente 60 a 200 m/min, de modo más preferente 80 a 140 m/min.

35 Otro objeto de la invención es un alambre, en especial un alambre de cobre, que está revestido con un esmalte electroaislante según la invención. Otro objeto preferente de la invención es un alambre, en especial un alambre de cobre, que presenta un esmalte electroaislante sin unidades de modificación, y como capa o capas externas un esmalte electroaislante según la invención.

Los alambres según la invención con esmalte electroaislante se pueden emplear para diversos fines, preferentemente para la obtención de bobinas y arrollados sobre anclas de rotor y estatores para electromotores y generadores, y para componentes eléctricos análogos.

40 Una forma preferente de realización de la invención es una bobina, que presenta un alambre, en especial un alambre de cobre, que está revestido con un esmalte electroaislante según la invención, o presenta uno de los esmaltes electroaislantes sin unidades de modificación, y como capa o capas externas un esmalte electroaislante según la invención.

Aunque el alambre revestido según la invención presenta muy buena capacidad de deslizamiento, adicionalmente se puede aplicar un agente deslizante externo como capa externa.

45 La invención se refiere además al empleo de un polímero que comprende un polímero base y unidades de modificación, que son incompatibles con el polímero base tras endurecimiento del polímero, como esmalte electroaislante. En el caso del polímero base y de las unidades de modificación se trata especialmente de los materiales indicados anteriormente, y preferentemente de los materiales destacados previamente.

50 En otra forma de realización de la invención, los polímeros se presentan en forma de partículas de gel en el esmalte electroaislante. Estas partículas de gel contienen unidades de modificación, esto es, polidialquilsiloxanos con 40 a 500 unidades de Si, y en especial polidimetilsiloxanos de cadena larga, en su superficie. Las unidades de modificación pueden estar dispuestas hacia fuera (estructura polímero-cepillo). En el caso de contacto de una

5 superficie que contiene tal revestimiento de partículas de gel con una contrasuperficie, por ejemplo una superficie metálica o no metálica, como por ejemplo una superficie de acero o un rodillo de bobinado de una bobinadora de alambre, las partículas de gel se retiran del soporte de esmalte, es decir, del alambre, y de este modo se encuentran disponibles en ambos componentes de fricción. Esto conduce a una reducción reiterada de la resistencia de fricción y, por consiguiente, a una mejora adicional de la capacidad de deslizamiento.

10 La invención se refiere además al empleo de partículas de gel de polidialquilsiloxano en esmaltes electroaislantes, así como a esmaltes electroaislantes que comprenden partículas de gel de polidialquilsiloxano. En este caso se emplean como polidialquilsiloxanos los polidialquilsiloxanos de cadena larga descritos anteriormente, y en especial polidimetilsiloxanos. Se verificó que mediante tales partículas de gel de polidialquilsiloxanos (PDAS), y en especial mediante polidimetilsiloxano, se puede obtener una mejora adicional de las propiedades de deslizamiento. Según la invención, tales partículas de gel se introducen en un esmalte electroaislante. Las partículas de gel de PDAS, y en especial de PDMS, se pueden introducir en este caso en un esmalte aislante convencional, pero también en un esmalte aislante modificado como se ha descrito en este caso.

15 La tarea según la invención se soluciona también mediante un esmalte electroaislante que comprende un polímero y partículas de gel de polidialquilsiloxano, donde el polímero se selecciona a partir del grupo constituido por poliamidoimidas, poliesterimidas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliesteramidoimidas, mezclas o combinaciones de los mismos, presentando los polidialquilsiloxanos 40 a 500 unidades de Si. En esta forma de realización se obtienen de manera combinada las propiedades ventajosas de un polímero base, por ejemplo estabilidad química o/y dureza, con las propiedades ventajosas de las unidades de modificación, por ejemplo reducción de adherencia o/y reducción de fricción, de modo que se impide, o al menos se reduce una emisión al ambiente de las unidades de modificación contenidas en las partículas de gel, y en especial un sangrado mediante la adición de las unidades de modificación como partículas de gel.

25 Los polisiloxanos contenidos en las partículas de gel de polisiloxano como unidades de modificación son incompatibles con el polímero tras endurecimiento del polímero. Por lo tanto, éstos forman zonas separadas tras endurecimiento del polímero en la superficie del esmalte electroaislante endurecido. Simultáneamente se reduce una aparición inmediata de unidades de modificación, ya que las partículas de gel de polisiloxano están enlazadas en el esmalte electroaislante endurecido de manera relativamente estable.

30 En el caso de las partículas de gel de polisiloxano añadidas se trata de partículas de gel de polidialquilsiloxano, presentando las cadenas laterales de alquilo preferentemente una longitud de 1 a 6 átomos de carbono, y de modo especialmente preferente se trata de partículas de gel de polidimetilsiloxano. En el caso de las partículas de gel se trata en especial de partículas de gel reticuladas.

35 Como polímero para el esmalte electroaislante se emplean los polímeros base descritos previamente en este caso, esto es, poliamidoimidas, poliesterimidas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliesteramidoimidas, mezclas o combinaciones de los mismos. Son especialmente preferentes poliamidoimidas y poliesterimidas, y las más preferentes son poliamidoimidas. Los polímeros se pueden seleccionar según aplicación del esmalte. En el caso de empleo como alambre electroaislante se emplean en especial poliamidoimidas o/y poliesterimidas.

40 La invención se refiere además a un esmalte electroaislante endurecido, que se obtiene mediante endurecimiento térmico de un esmalte que comprende un polímero y una partícula de gel de polisiloxano. El endurecimiento térmico tiene lugar preferentemente a temperaturas de 400 °C a 700 °C, preferentemente de 450 °C a 600 °C, y de modo aún más preferente de 525 °C a 625 °C.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de un esmalte electroaislante, en el que se añade con mezclado una dispersión de partículas de gel de polisiloxano a un esmalte que contiene un polímero. En el caso del esmalte que contiene un polímero se puede tratar de un esmalte convencional, o de un esmalte modificado como se ha descrito anteriormente.

45 Las partículas de gel se pueden mezclar en especial como componente reductor de fricción en revestimientos polímeros y materiales a granel, en especial en esmaltes. En especial en esmaltes a base de los polímeros aquí descritos, y de modo especialmente preferente en esmaltes electroaislantes, a modo de ejemplo a base de poliamidoimida o poliesterimida, se muestra una fuerte reducción de la resistencia de fricción. Estos revestimientos presentan además una adherencia muy reducida.

50 Se verificó que, mediante las partículas de gel de siloxano según la invención, se obtiene una clara reducción de la resistencia de fricción en revestimientos, en especial en revestimientos basados en poliamidoimida. Las partículas de gel de polisiloxano ofrecen la ventaja de una "disolución de aditivos", es decir, se pueden añadir con mezclado fácilmente a sistemas de revestimiento o esmaltes convencionales.

Además se verificó que, durante el proceso de fricción, puede tener lugar una transferencia de partículas de gel del revestimiento al objeto, y con ella una reducción de fricción ulterior, por ejemplo frente a acero.

Por el contrario, las partículas de gel de polisiloxano no pueden migrar debido a su reticulación, y presentan una mayor estabilidad térmica que copolímeros en bloques de poldimetilsiloxano-poliéter.

- 5 En una forma de realización preferente se obtiene una dispersión de partículas de gel de polisiloxano según la invención mediante reticulación de polisiloxanos funcionalizados con grupos vinilo con polisiloxanos funcionalizados con grupos hidruro en un agente dispersante. Las dispersiones se pueden incorporar en un esmalte electroaislante para poner a disposición un esmalte con fricción reducida. No obstante, existe también la posibilidad de incorporar la dispersión de partículas de gel ya en la obtención de un esmalte. Las partículas de gel reticuladas se orientan en la superficie de la capa de esmalte, y conducen a una mejora duradera de la capacidad de deslizamiento de la superficie revestida con tal esmalte.

En este caso se describen además dispersiones de partículas de gel de polisiloxano, así como procedimientos de obtención para tales dispersiones.

- 15 Según la invención se trata de partículas de gel de polidialquilsiloxano, presentando las cadenas laterales de alquilo preferentemente una longitud de 1 a 6 átomos de carbono, y del modo más preferente se trata de partículas de gel de poldimetilsiloxano.

- Las partículas de gel se obtienen preferentemente como dispersión de partículas de gel en un agente dispersante. La síntesis de partículas de gel para la formación de una dispersión de partículas de gel se efectúa preferentemente en medios polares. Preferentemente, los prepolímeros o monómeros de las partículas de gel son insolubles o apenas solubles en los medios de dispersión. Como matriz o agente dispersante para la dispersión se emplean preferentemente NMP (N-metil-2-pirrolidona), NEP (N-etilpirrolidona), DMAP (dimetilpirrolidona), DMAc (dimetilacetamida), DMF (dimetilformamida), agua o disoluciones acuosas o/y DMSO (dimetilsulfóxido). Es especialmente preferente una dispersión en N-metil-2-pirrolidona.

- 20 Tal dispersión de partículas de gel de PDAS, preferentemente de partículas de gel de PDMS, se puede mezclar como componente en sistemas de revestimiento, y actuar de este modo como componente reductor de la fricción. La emulsión puede estar estabilizada por los propios monómeros funcionales y/o mediante un emulsionante.

- Las partículas de gel según la invención se pueden obtener de diversas maneras. Es preferente la obtención de una dispersión a partir de partículas de gel de polidialquilsiloxano reticuladas, y preferentemente a partir de partículas de gel de poldimetilsiloxano reticuladas por medio de síntesis in situ. No obstante, las partículas de gel se puede obtener también por medio de endurecimiento por adición (hidrosililación) o por medio de polimerización en extrusión. En este caso, la obtención se puede efectuar en matriz acuosa o no acuosa.

- Como material de partida se emplean preferentemente prepolímeros de siloxano vinil-funcionales en combinación con prepolímeros de siloxano hidruro-funcionales. Los grupos reactivos reaccionan entre sí a través de hidrosililación y forman partículas de gel de polisiloxano reticuladas. La reticulación se puede favorecer mediante un catalizador apropiado. También existe la posibilidad de emplear solo polisiloxanos vinil-funcionales y llevar a cabo una reticulación a través de radicales, a modo de ejemplo por medio de un iniciador de peróxido.

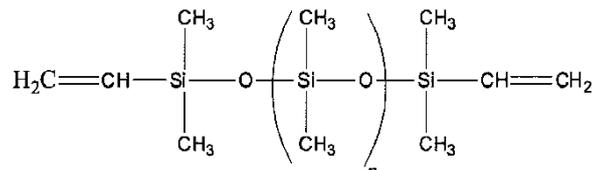
Son especialmente preferentes dispersiones que comprenden partículas de gel de PDMS en NMP (N-metil-2-pirrolidona).

- 40 En una forma de realización preferente, las partículas de gel según la invención están constituidas exclusivamente por polisiloxanos, en especial poldimetilsiloxanos, que están unidos entre sí a través de grupos reactivos, como por ejemplo grupos vinilo o grupos hidruro. Además, también es posible poner a disposición partículas de gel que contienen un núcleo, en especial un núcleo de SiO₂ o de polímero.

- Adicionalmente a polímeros que contienen unidades de modificación, las partículas de gel según la invención se pueden emplear para obtener, a modo de ejemplo, una reducción de fricción. No obstante, también existe la posibilidad de emplear geles de polisiloxano en lugar de polímeros modificados, es decir, en esmaltes convencionales o materiales de revestimiento.

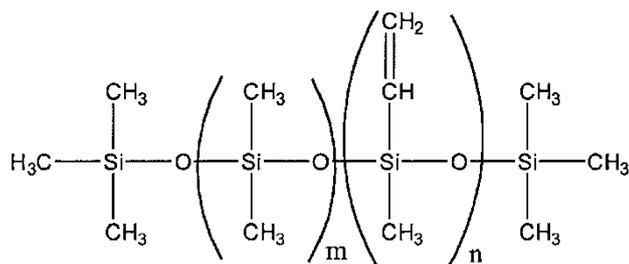
A continuación se describen algunas sustancias de partida especialmente preferentes para partículas de gel de polisiloxano:

Polidimetilsiloxanos terminados en vinilo



donde n representa un número entero de 40 a 500.

Copolímeros de vinilmethylsiloxano-dimetilsiloxano, terminado en trimethylsiloxi



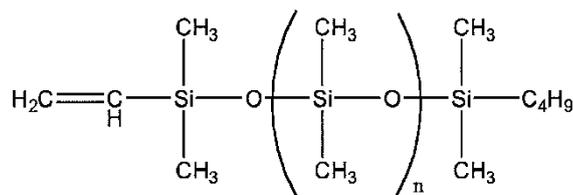
5

En la fórmula, los grupos dimethylsiloxano y vinilmethylsiloxano se pueden presentar en cualquier orden. En este caso, n designa el contenido en % en moles en vinilmethylsiloxano, y se sitúa entre 0,5 y 1,5, preferentemente entre 0,8 y 1,2. m indica la fracción en % en moles de dimethylsiloxano, y se calcula como $m = 100 - n$.

10 Los copolímeros de vinilmethylsiloxano-dimetilsiloxano, terminados en trimethylsiloxi, se caracterizan por medio de sus viscosidades. Según la invención son empleables viscosidades de 250 cSt a 500 000 cSt, en especial viscosidades de 1 000 cSt a 100 000 cSt.

Macrómeros vinil-funcionales

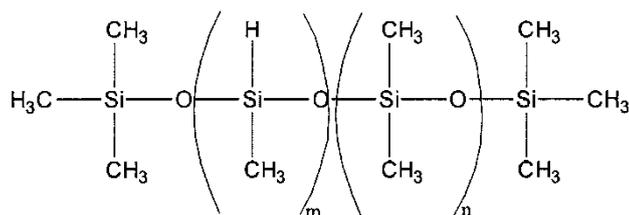
15 Tales macrómeros sirven como "extremos libres de polímero" y/o para la generación de superficies de polímero-cepillo. Los macrómeros vinil-funcionales apropiados son, a modo de ejemplo, polidimetilsiloxanos asimétricos terminados en monovinilo, en especial compuestos con la fórmula



donde n puede ser un número entero de 40 a 500.

Como prepolímeros de siloxano hidruro-funcional se pueden emplear preferentemente las siguientes estructuras:

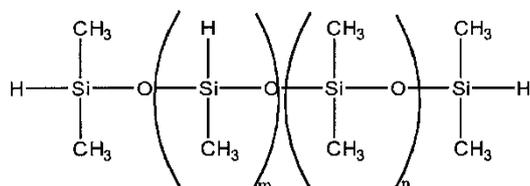
Copolímeros de methylhidrosiloxano-dimetilsiloxano terminados en trimethylsiloxi, en especial con la fórmula general



20

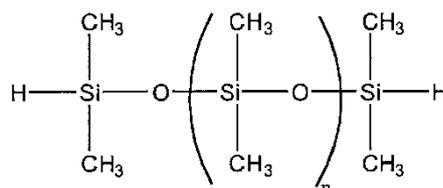
La disposición de las agrupaciones metilhidrosiloxano y dimetilsiloxano en los copolímeros es arbitraria. En cada caso, m indica la fracción de metilhidrosiloxano y n la fracción de unidades dimetilsiloxano. Los copolímeros de trimetilsiloxi-metilhidroxiloxano-dimetilsiloxano terminados con un peso molecular de 900 g/mol hasta un peso molecular de 50 000 g/mol se pueden emplear para la obtención de las partículas de gel según la invención.

- 5 Copolímeros de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano terminados en hidruro, en especial con la fórmula



- En este caso, las unidades dimetilhidrosiloxano y las unidades dimetilsiloxano pueden estar dispuestas arbitrariamente. m indica la fracción de unidades metilhidrosiloxano, y n la fracción de dimetilsiloxano. m, es decir, la fracción de % en moles de metilhidrosiloxano asciende preferentemente a 5 hasta 20, de modo más preferente 7 a 8. n, es decir, la fracción en % en moles de dimetilsiloxano asciende preferentemente a 90 hasta 95, de modo más preferente 92 a 93. m, es decir, la fracción en % en moles de unidades metilhidrosiloxano, asciende preferentemente a 10 hasta 90, de modo más preferente 20 a 40, y de modo aún más preferente 25 a 30. n, es decir, la fracción en % en moles de dimetilsiloxano asciende preferentemente a 50 hasta 90, de modo más preferente 60 a 80, y del modo más preferente 70 a 75. El peso molecular de los copolímeros de metilhidrosiloxano-dimetilsiloxano terminados en hidruro asciende preferentemente a 2 000 hasta 2 600 g/mol.

Polidimetilsiloxanos terminados en hidruro, en especial de la fórmula



donde n representa un número entero de 40 a 300, en especial de 40 a 230.

- Las partículas de gel de siloxano reticuladas, en especial dispersiones de partículas de gel de PDMS reticuladas, se pueden incorporar ventajosamente en sistemas de esmalte o revestimiento. Las dispersiones de partículas de gel de PDMS preferentes en este caso se incorporan preferentemente en esmaltes de poliamidoimida convencionales basados en NMP, en especial esmaltes electroaislantes. La incorporación se puede efectuar, por ejemplo, por medio de agitadores Dispermat o Ultra-Turrax. También es posible incorporar las partículas de gel en esmaltes modificados, en especial en esmaltes electroaislados de poliamidoimida modificados. Los geles, en especial en forma de una dispersión de partículas de gel, se pueden incorporar también en otros esmaltes, y en especial en otros esmaltes electroaislantes, por ejemplo en esmaltes electroaislantes de poliesterimida, esmaltes electroaislantes de poliester, esmaltes electroaislantes de poliiimida, esmaltes electroaislantes de poliamida/esmaltes de cochura o/y esmaltes electroaislantes de poliuretano/esmaltes de cochura.

- En otra forma de realización preferente, en el caso de las partículas de gel se trata de partículas de gel con un núcleo de sílice duro, en especial se trata de partículas de PDMS en forma de cepillo con núcleo de sílice duro. En este caso se emplean como partículas de partida partículas de silicato. Tales partículas de silicato están constituidas preferentemente por ácido silícico pirógeno. Preferentemente se emplean partículas de dióxido de silicio cuyas superficies presentan grupos hidroxilo y/o vinilo. Entonces se fijan siloxanos a los grupos hidroxilo y/o vinilo de las partículas de dióxido de silicio. Esto se puede efectuar mediante adición de un siloxano hidruro-funcional, en caso dado en presencia de un catalizador, por ejemplo de un catalizador de platino. El enlace se efectúa a través de una reacción de hidrosililación. El siloxano hidruro-funcional empleado puede presentar una o varias funciones Si-H. También el peso molecular se puede variar, y se sitúa preferentemente entre 200 y 100 000, de modo más preferente entre 500 y 5 000 g/mol.

- Alternativamente se puede hacer reaccionar un siloxano hidruro-funcionalizado con un silazano vinil-funcional. A continuación, el siloxano terminado en vinilo, o bien silazano, puede reaccionar con grupos hidroxilo de partículas de silicato. Alternativamente se pueden emplear también clorodialquilvinilsilanos, en especial clordimetilvinilsilanos.

La invención se explica a continuación por medio de ejemplos de realización preferentes y figuras, que no deben limitar, no obstante, el ámbito de protección de la invención.

Figuras

La separación de fases de los polímeros y las unidades de modificación se aclara por medio de las figuras 1a y 1b.

5 La figura 1a muestra una imagen al microscópico electrónico de barrido de la superficie del esmalte electroaislante según la invención a base de un copolímero en bloques de poliamidoimidapolidimetilsiloxano, presentando los polidimetilsiloxanos aproximadamente 63 unidades de Si. El esmalte electroaislante está aplicado sobre una plaqueta metálica. Se puede identificar una clara
10 separación de fases entre las unidades de modificación, que se pueden reconocer como burbujas oscuras, y el polímero, en la superficie del esmalte electroaislante.

15 La figura 1b muestra una imagen al microscopio electrónico de barrido de la superficie de un esmalte electroaislante a base de un copolímero en bloques de poliamidoimida-polidimetilsiloxano, presentando los polidimetilsiloxanos aproximadamente 10 unidades de Si. El esmalte electroaislante está aplicado sobre una plaqueta metálica. No es visible una separación de fases clara entre el polímero y las unidades de modificación. La comparación entre la figura 1a, empleándose un polidimetilsiloxano con una longitud de cadena de 63 unidades de Si y la figura 1b, empleándose un polidimetilsiloxano con una longitud de cadena claramente más corta, de 10 unidades de Si, muestra claramente que se presenta una separación de fases solo para un polímero con unidades de modificación según la presente invención.

20 Las figuras 2a-g muestran polidimetilsiloxanos apropiados para el esmalte electroaislante según la invención.

Las figuras 3a-d muestran diversas formas de realización para los polímeros según la invención.

La figura 4 muestra un microscopio electrónico de barrido en imagen 3D de la superficie de un revestimiento de una poliamidoimida modificada funcionalmente con un polidimetilsiloxano. Las zonas representadas en tono claro son segmentos de siloxano móviles, pero fijados.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de una poliamidoimida con una fracción al 20 % de polímero funcionalizado con α -(2,2-dimetilolbutoxi)-propil- ω -n-butilpolidimetilsiloxano

30 En un reactor de laboratorio de vidrio con 2 l de volumen total, equipado con una calefacción de resistencia eléctrica con control y regulación de temperatura, con un agitador y un refrigerante de reflujo, y la entrada de gas de protección (nitrógeno), se pesan 300,0 g de N-metilpirrolidona (NMP) y 250,0 g de xileno – como disolvente de proceso – y 293,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), y se calienta ligeramente la mezcla de reacción. El MDI se disuelve a 45°C en el disolvente dispuesto. Después se añaden con dosificación 104,0 g de α -(2,2-dimetilolbutoxi)-propil- ω -n-butilpolidimetilsiloxano, que presenta aproximadamente 63 unidades de Si, durante un
35 intervalo de tiempo de 15 minutos, en este caso se mantiene la temperatura a 45°C. Después se calienta el producto de reacción a 70°C, y se agita una hora a 70°C. Después se enfría a 45°C y se añaden 218,0 g de anhídrido de ácido trimelítico (TMA). Después se agita una hora a 45 hasta 50°C. Después se aumenta la temperatura en etapas bajo agitación: 30 minutos a 65°C, después 30 minutos a 75°C, después 60 minutos a 85°C, después 60 minutos a 100°C, y finalmente 60 minutos a 130 hasta 140°C. En este caso se elimina el producto de reacción ácido carbónico a partir de grupos carboxilo e isocianato. El material de reacción alcanza una viscosidad (medida en una muestra en el viscosímetro de placa-cono a 30°C) de 6 Pa.s. Se enfría a menos de 60°C, y se añaden 6,1 g de etanol para
40 detener la reacción. La disolución coloidal producida tiene un contenido en cuerpo sólido de un 48 % (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante). La fracción de polidimetilsiloxano incompatible asciende a un 20 % en masa, referido al polímero total (cuerpo sólido).

45 Ejemplo comparativo (VB):

Obtención de una poliamidoimida son unidades de modificación

- Se procede exactamente como se describe en el ejemplo 1, pero sin la adición de polidimetilsiloxano incompatible. En el reactor de laboratorio descrito se pesan 300,0 g de NMP y 250,0 g de xileno como disolvente de proceso, y se disuelven en el mismo 293,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano a 45°C. Después se añaden 223,1 g de TMA. Después se agita una hora a 45 hasta 50°C. Después se aumenta la temperatura en etapas bajo agitación: 30 minutos a 45°C, después 30 minutos a 75°C, después 60 minutos a 85°C, después 60 minutos a 100°C, y finalmente 60 minutos a 130 hasta 140°C. En este caso se elimina el producto de reacción ácido carbónico a partir de grupos carboxilo e isocianato. El material de reacción alcanza una viscosidad (medida en una muestra en el viscosímetro de placa-cono a 30°C) de 6 Pa.s. Se enfría a menos de 60°C. La disolución coloidal producida tiene un contenido en cuerpo sólido de un 42,9 % (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante).
- 5
- 10 Ejemplo 2
- Obtención de una poliamidoimida con una fracción del 20 % de polímero funcionalizado con α -(2,2-dimetilolbutoxi)-propil- ω -n-butilpolidimetilsiloxano
- Se procede exactamente como se describe en el ejemplo 1. Las cantidades de pesada se indican en la tabla 1.
- Ejemplo 3
- 15 Obtención de una poliamidoimida con fracción del 5 % de polímero funcionalizado con α -(2,2-dimetilolbutoxi)-propil- ω -n-butilpolidimetilsiloxano
- Se procede exactamente como se describe en el ejemplo 1. Las cantidades de pesada se indican en la tabla 1.
- Ejemplo 4
- 20 Obtención de una poliamidoimida con fracción del 20 % en polímero funcionalizado con aminopropilpolidimetilsiloxano
- En la instalación descrita en el ejemplo 1 se pesan 547,6 g de NMP y 228,0 g de TMA. Se disuelve TMA bajo agitación a 70°C. Después se añaden con dosificación 102,5 g de un aminopropilpolidimetoxisilano, que presenta aproximadamente 65 unidades de Si, en el intervalo de 15 minutos. Se calienta a 120°C y después se mantiene 1 hora a 120°C, para que el polidimetilsiloxano pueda reaccionar. Después se enfría a 40°C y a continuación se añaden 280,0 g de MDI en el intervalo de una hora. Se calienta en el intervalo de 2 horas a 85°C, y después a 130°C hasta que se alcanza una viscosidad de 6 Pa.s (medida en viscosímetro de placa-cono a 30°C). Después se enfría la mezcla de reacción. El producto formado tiene un contenido en producto sólido de un 46,9 % (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante).
- 25
- Ejemplo 5
- 30 Obtención de una poliamidoimida con fracción del 20 % de polímero funcionalizado con 2-hidroxietoxipropilpolidimetilsiloxano (el polidimetilsiloxano presenta aproximadamente 132 unidades de Si)
- Se procede exactamente como se describe en el ejemplo 1. Las cantidades de pesada se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplos de poliamidoimidas con unidades de modificación y ejemplo comparativo						
Componentes [g]	B1	B2	B3	B4	B5	VB
N-metilpirrolidona (NMP)	300,0	300,0	300,0	547,6	300,0	300,0
Xileno	250,0	250,0	250,0	-	250,0	250,0
4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI)	293,5	293,5	293,5	270,0	293,5	146,8
Anhídrido de ácido trimelítico (TMA)	218,0	218,0	218,0	228,0	224,0	111,6
α -(2,2-dimetilolbutoxi)-propil-w-n-butilpolidimetilsiloxano	104,0	46,0	22,0	--	--	--
Aminopropilpolidimetilsiloxano	--	--	--	102,1	--	--
2-hidroxi-etoxipropilpolidimetilsiloxano	--	--	--	--	105,0	--
NMP	--	--	--	33,1	--	--
Etanol	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	--
CO ₂ disociado	101,4	102,4	102,85	93,7	102,8	103,2
Suma	1070,2	1011,2	986,7	1093,6	1075,2	963,4
Cuerpo sólido [%] (1 h a 130 °C)	48,6	45,6	44,3	46,9	48,3	42,9
Fracción de polímero con unidades de modificación [%]	20	10	5	20	20	--

Ejemplos 6-11

Esmaltes electroaislantes

- 5 A partir de las disoluciones de polímero descritas en los ejemplos 1-5 y en el ejemplo comparativo se obtuvieron esmaltes electroaislantes mediante adición de disolventes. La composición de los esmaltes electroaislantes se representa en la tabla 2.

Tabla 2

Esmaltes electroaislantes							
Componente [g]	Número de unidades de Si en la cadena de polidimetilsiloxano	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Polímero ej. 1 (20 % de modificación)	aprox. 63	488,8	--	--	--	244,4	--
Polímero ej. 2 (10 % de modificación)	aprox. 63	--	502,8	--	--	--	--
Polímero ej. 3 (5% de modificación)	aprox. 63	--	--	488,8	--	--	--
Polímero ej. 4 (20 % de modificación)	aprox. 65	--	--	--	502,8	--	--
Polímero ej. 5 (20 % de modificación)	aprox. 132	--	--	--	--	244,4	--
Polímero del ejemplo comparativo	--	--	--	--	--	--	502,8
N-metilpirrolidona		156,2	119,8	98,5	617,5	118,4	82,9
N,N-dimetilacetamida		32,3	31,2	29,4	56,1	30,4	29,3
Componente [g]	Número de unidades de Si en la cadena de polidimetilsiloxano	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Suma		677,4	653,8	616,7	1176,4	637,6	615,0
Cuerpo sólido [%] (60' 130 °C)		35,1	35,1	35,1	20,0	35,1	35,1
Viscosidad [mPa·s] (viscosidad placa-cono)		710	860	780	350	660	830

Aplicaciones de los esmaltes electroaislantes

- 5 Los esmaltes electroaislantes indicados en la tabla 2 se aplicaron en una máquina de esmaltado de alambre de funcionamiento horizontal, con una temperatura de aire circulante de un máximo de 605°C. El diámetro de alambre en blanco ascendía a 0,53 mm, la velocidad de extracción ascendía a 122 m/min. La aplicación se efectuó a través de inmersiones con toberas de extracción. Hubo 10 pasos en total. La aplicación de los primeros pasos estaba constituida por un esmalte electroaislante de poliesterimida comercial, con una secuencia de toberas de 560/570/570/580/580/590/590 µm. Las siguientes 2 toberas estaban constituidas por un esmalte electroaislante de poliamidoimida comercial con una secuencia de toberas de 590/600 µm. La última aplicación estaba constituida por
- 10 el esmalte aislante según la invención conforme a los ejemplos 6-10, o bien por el esmalte del ejemplo comparativo según el ejemplo 11 con una tobera de 610 µm de diámetro de orificio.

Control de la capacidad de deslizamiento

Además del control de la estabilidad térmica y de las propiedades eléctricas, se determinó la capacidad de deslizamiento según dos métodos.

1. Medida de la resistencia de superficie según Parusell CoF

5 En la medida de la resistencia de superficie según Parusell CoF se realiza un alambre esmaltado entre un área de acero pulida y un carro de acero superpuesto. Se mide la fuerza que actúa sobre el carro de acero. La indicación se efectúa como coeficiente de fricción (adimensional). Valores reducidos del coeficiente de fricción significan fricción reducida (tensiometría, véase la norma DIN EN 60851).

2. Medida de la resistencia de fricción según Scintilla

10 Se hace pasar un alambre esmaltado con velocidad elevada bajo un bloque de acero con área de apoyo determinada. Se mide la fuerza que se genera mediante la fricción. Dato en Newton (N).

La tabla 3 muestra los resultados de medida en los alambres esmaltados y en el alambre esmaltado con el ejemplo comparativo.

Tabla 3

Resultados de medida de resistencias de fricción						
Método de medida/ejemplo	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Número de unidades de Si	aprox. 63	aprox. 63	aprox. 63	aprox. 65	aprox. 132	-
Parusell CoF (DIN EN 60851)	0,120	0,130	0,210	0,132	0,099	0,230
Scintilla [N]	5,50	6,50	7,00	5,50	5,50	14,00

15 Los resultados de medida mostrados en la tabla 3 muestran la ventaja del esmalte electroaislante según la invención (B6-B10) frente a un esmalte electroaislante sin unidades de modificación (B11). Cuanto más elevada es la fracción de unidades de modificación en el polímero (véase B6 20 %, B7 10 %, B8 5%), tanto más reducidos son el coeficiente de fricción y la resistencia a la fricción. Un coeficiente de fricción especialmente reducido se obtiene mediante el mezclado en una proporción másica de 50 : 50 de dos polímeros con unidades de modificación, que
20 presentan un número diferente de unidades de Si (véase B10).

Ejemplo 12

Obtención de una poliesterimida modificada con polidimetilsiloxano (PDMS)

25 Como recipiente de reacción se emplea un reactor de laboratorio (V4A, vidrio) con calefacción indirecta (por ejemplo aceite caloportador) o calefacción de resistencia eléctrica regulable, control de temperatura de producto, entrada de gas de protección, agitador lo más periférico posible, regulable sin etapas, columna de cuerpos de carga con medida de temperatura de cabeza, puente y refrigerante de reflujo descendente (captura todo el destilado). La columna se controla como desflemador.

30 La cantidad total de polioles (THEIC o glicerina, etilenglicol), tereftalato de dimetilo, y un 0,3 % (referido a la cantidad de rendimiento de poliesterimida total = nFA) de titanato de butilo se pesan en el orden citado (véase también receta en la tabla 4). A continuación se añade agente de arrastre: aprox. 3 % en la pesada total de Solvesso 150.

Comienzo de la introducción de gas de protección (en el mejor de los casos nitrógeno, pero también es empleable dióxido de carbono o su mezcla con N₂).

La mezcla de reacción se calienta rápidamente a unos 160°C. Después se aumenta la temperatura continuamente a un máximo de 240° durante 5 horas. La medida del tiempo se determina desde el proceso de

ES 2 623 380 T3

destilación, la temperatura de cabeza de la columna no debía sobrepasar 75°C (algo por encima del punto de ebullición de metanol, 64,7°C). El metanol destilado se captura y se determina su cantidad (densidad a 20°C = 0,7869). La mezcla de reacción se mantiene a 240°C hasta que ya no se produce metanol. Después se enfría a menos de 140°C.

5 A continuación se añade polidimetilsiloxano aminofuncional. Se añade anhídrido de ácido trimelítico y 4,4'-diaminodifenilmetano como mezcla de productos sólidos, pero al menos en porciones variables. Después se calienta de nuevo cuidadosamente. El ácido diimidacarboxílico se forma espontáneamente y precipita en este caso. Se añade Solvessol 150 hasta que la dispersión es convenientemente agitable.

10 Después se calienta lentamente en primer lugar hasta 240°C. La medida del tiempo se determina desde el proceso de destilación, la columna no se debía inundar y la temperatura de cabeza de la columna no debía sobrepasar 105°C (algo por encima del punto de ebullición del agua).

15 A partir de 200°C se obtienen muestras para la medida de índice de ácido y viscosidad. La titración del índice de ácido se efectúa con KOH alcohólico 0,5 molar frente a fenoltaleína disuelta en una muestra en disolvente neutralizado previamente [DIN 53169]. La determinación de la viscosidad dinámica se lleva a cabo con una muestra nFA 60 % en disolvente.

La mezcla de reacción se mantiene a 220°C hasta que el índice de ácido se sitúa por debajo de 20 mg KOH/g.

Después se conecta el reactor de laboratorio en vía corta (puente de destilación descendente, en el mejor de los casos con determinación de la temperatura de destilación) y se separa por destilación agente de arrastre y agua residual. Se mantiene a 220°C hasta que se han alcanzado los índices característicos previstos.

20 Después se enfría intensamente a menos de 170°C y se añade aproximadamente un 5-10 % de la cantidad de disolución prevista y se continúa enfriando. Por debajo de 130°C se descarga el contenido del reactor de laboratorio y se disuelve ulteriormente en la cantidad principal de disolvente.

Índices característicos finales a ajustar: nFA (60 min. 130°C): 70,0 ± 1,0 %

SZ (sólido): 5 - 15 mg de KOH/g

25 Viscosidad (din.): $_ \pm 50$ mPa·s (disolución original, 23°C)

Tabla 4

Receta:	
Componentes [g]	Pesadas [g]
Tereftalato de dimetilo	64,02
Anhídrido de ácido trimelítico	84,48
N,N'-diaminodifenilmetano	43,56
Isocianurato de trishidroxietilo (THEIC)	96,18
Glicerina	0,00
Etilenglicol	21,48
Modificador: PDMS aminofuncional, por ejemplo: Aldrich: 480304 poli[dimetilsiloxanos-co-(3-aminopropil)metilsiloxanos	30,86

ES 2 623 380 T3

Receta:	
Componentes [g]	Pesadas [g]
Catalizadores y disolventes:	
Titanato de butilo	0,99
Solvanol PCA (o cresoles/fenoles), obien xileno	9,90
Solvesso 150	9,90
Suma, pesada de componentes polímeros	340,58
Suma, liberación de metanol	7,69
Suma, liberación de H ₂ O	2,88
Fracción de modificación [%]	10%

Ejemplo 13

Obtención de una poliamidoimida con una fracción del 5 % de modificador de copolímero de aminopropilmetilsiloxano-dimetilsiloxano

5 Modificador de PDMS:

Código (ABCR)	Viscosidad	Peso molecular [g/mol]	% en moles (aminopropilo) MeSiO
AMS-132	80-100	4500-5500	2,0-3,0
AMS-152	120-180	7000-8000	4,0-5,0
AMS-162	80-120	4000-5000	6,0-7,0
AMS-132: copolímero de (2-3% aminopropilmetilsiloxano)-dimetilsiloxano AMS-152: copolímero de (4-5% aminopropilmetilsiloxano)-dimetilsiloxano AMS-162: copolímero de (6-7% aminopropilmetilsiloxano)-dimetilsiloxano			

10 En un reactor de laboratorio de vidrio con 0,5 l de volumen total, equipado con una calefacción de resistencia eléctrica con control y regulación de temperatura, con un agitador y un refrigerante de reflujo y la introducción de nitrógeno, se pesan 100 g de NMP, 50 g de xileno y 45,6 g de anhídrido de ácido trimelítico (TMA). El TMA se disuelve bajo agitación a 70°C. Después se añaden con dosificación 4,6 g de modificador de PDMS, que presenta
15 aprox. 70-100 unidades de Si, en el intervalo de 15 minutos. Se calienta a 120°C y después se mantiene una hora a 120°C para la reacción de la fracción de PDMS. Después se enfría a 40°C y a continuación se añaden 58,7 g de MDI en el intervalo de una hora. Se calienta a 85°C en el intervalo de dos horas, y después a 130°C hasta que se alcanza una viscosidad de 5 Pa.s (medida en viscosímetro placa-cono a 30°C). Después se enfría a 70°C y se hacen reaccionar las funciones isocianato aún libres mediante adición de 1,2 g de etanol. El producto formado tiene un

ES 2 623 380 T3

cuerpo sólido de un 47-51 % (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante): AMS-132: 51% FK; AMS-152: 47% FK; AMS-162: 48 % FK

Aplicación y condiciones de cochura:

5 El PAI funcionalizado con ASM-132 se ajustó a un FK de un 40 % mediante adición de NMP, se aplicó con 200µm, se cochuró a 220°C durante 10 min.

La chapa revestida se sometió a ensayo en IFAM.

Ejemplo 14

Obtención de dispersiones de PUR acuosas con una fracción del 5 % en copolímero de (2-3 % aminopropilmetilsiloxano)-dimetilsiloxano como modificador

10 14.1.

15 En una instalación de reacción como se describe en el ejemplo 13 se disuelven 36,15 g de MDI en 74 g de butanona a 82°C. Después se añaden sucesivamente 41,27g de Priplast 1838, 1,43g de neupentilglicol (NPG), 6,46g de ácido dimetanolpropiónico (DMPA) y 7,93g de ciclohexildimetanol (CHDM), y se hace reaccionar esta mezcla de reacción durante 15 minutos. Después de otros 15 minutos de agitación a 50°C se añaden 1,77 g de butanol y se mantiene durante 30 min a 82°C. Tras adición de 2,14 g de dimetiletetanolamina (DMEA) durante 5 minutos se agita durante otros 30 minutos a 82°C. Tras enfriamiento a 65°C se añaden 9,64 g de butilglicol y se agita durante 30 minutos. Después se efectúa la adición de 138,6 g de agua. A continuación se destila la butanona de la dispersión resultante en el evaporador rotatorio.

20 El producto formado se ajusta a un cuerpo sólido de un 40 % mediante adición con agua (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante).

La dispersión de PUR se ajustó a un cuerpo sólido de un 25 % de FK, se aplicó con rasqueta con 200µm de grosor de película húmeda y se cochuró a 100°C durante 10 minutos.

PUR 6 (Fk = 40 %)		
Productos químicos	n	M [g/mol]
Butanona		72,11
MDI	1,05	250,25
Priplast 1838	0,15	
NPG	0,1	104,16
DMPA	0,35	134,16
CHDM	0,4	144,2
Modificador		5000
Butanol	0,174	74,12
DMEA	0,175	89,14
Butilglicol	0,593	118,18
Bidest		

14.2.

En una instalación de reacción como se describe en el ejemplo 13 se disuelven 52,55g de MDI en 85,9g de butanona a 82°C. Después se añaden sucesivamente 40g de Priplast 1838, 2,08g de neopentilglicol (NPG), 9,38g de ácido dimetanolpropiónico (DMPA) y 12,96 g de ciclohexildimetanol (CHDM), y esta mezcla de reacción se hace reaccionar 3 h a 82°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añaden gota a gota 6,13 g de modificador AMS-132 durante 15 minutos. Después de otros 15 minutos de agitación a 50°C se añaden 2,58 g de butanol y se mantiene durante 30 minutos a 8°C. Tras adición de 3,12 g de dimetiletiletanolamina (DMEA) durante 5 minutos se agita durante 30 minutos más a 82°C. Tras enfriamiento a 65°C se añaden 14 g de butilglicol y se agita durante 30 minutos. Después se efectúa la adición de 176,6 g de agua. A continuación se destila la butanona de la dispersión resultante en el evaporador rotativo.

El producto formado se ajusta a un cuerpo sólido de un 40 % mediante adición con agua (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante).

La dispersión de PUR se ajustó a un cuerpo sólido de un 30 % de FK, se aplicó con rasqueta con 200µm de grosor de película húmeda y se cochuró a 100°C durante 10 minutos.

PUR 9 (Fk = 40 %)		
Productos químicos	n	M [g/mol]
Butanona		72,11
MDI	1,05	250,25
Priplast 1838	0,1	
NPG	0,1	104,16
DMPA	0,35	134,16
CHDM	0,45	144,2
Modificador		5000
Butanol	0,174	74,12
DMEA	0,175	89,14
Butilglicol	0,593	118,18
Bidest		

15 14.3.

En una instalación de reacción como se describe en el ejemplo 1) se disuelven 52,55g de MDI en 90g de butanona a 82°C. Después se añaden sucesivamente 30g de Priplast 1838, 2,08g de neopentilglicol (NPG), 9,38g de ácido dimetanolpropiónico (DMPA) y 13,68 g de ciclohexildimetanol (CHDM), y esta mezcla de reacción se hace reaccionar 3 h a 82°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añaden gota a gota 5,66 g de modificador AMS-132 durante 15 minutos. Después de otros 15 minutos de agitación a 50°C se añaden 2,58 g de butanol y se mantiene durante 30 minutos a 8°C. Tras adición de 3,12 g de dimetiletiletanolamina (DMEA) durante 5 minutos se agita durante 30 minutos más a 82°C. Tras enfriamiento a 65°C se añaden 14 g de butilglicol y se agita durante 30 minutos. Después se efectúa la adición de 164,4 g de agua. A continuación se destila la butanona de la dispersión resultante en el evaporador rotativo.

El producto formado se ajusta a un cuerpo sólido de un 40 % mediante adición con agua (medido en 1^h a 130°C en horno de aire circulante).

ES 2 623 380 T3

La dispersión de PUR se ajustó a un cuerpo sólido de un 30 % de FK, se aplicó con rasqueta con 200µm de grosor de película húmeda y se cocheró a 100°C durante 10 minutos.

PUR 10 (Fk = 40 %)		
Productos químicos	n	M [g/mol]
Butanona		72,11
MDI	1,05	250,25
Priplast 1838	0,075	
NPG	0,1	104,16
DMPA	0,35	134,16
CHDM	0,475	144,2
Modificador		5000
Butanol	0,174	74,12
DMEA	0,175	89,14
Butilglicol	0,593	118,18
Bidest		

Ejemplo 15

5 Prescripción de síntesis de una síntesis in situ de una dispersión de partículas de gel de PDMS

La fase dispersa (NMP posición 1) y un emulsionante apropiado (posición 2) se disponen en un reactor de vidrio de 2 litros con agitador de ancla lo más periférico posible y refrigerante de reflujo.

El prepolímero de PDMS vinil-funcional (posición 3) se carga en un embudo de goteo mezclado con un catalizador apropiado (posición 4).

10 El prepolímero de PDMS hidruro-funcional (posición 5) se carga en otro embudo de goteo.

Ambos prepolímeros se añaden gota a gota durante aprox. 10 minutos bajo agitación intensiva.

(Mediante la selección del catalizador se puede variar la temperatura de reacción necesaria de temperatura ambiente a más de 100°C).

15 Se agita intensivamente durante 5 horas más, a continuación se agita lentamente de modo adicional durante 20 horas.

Ejemplo-receta GP2002:

Posición	Materia prima	Nombre químico	Peso molecular	Funcionalidad	Equivalente [%]	Masas [%]
1	Fase dispersa	N-metilpirrolidona				79,496

ES 2 623 380 T3

Posición	Materia prima	Nombre químico	Peso molecular	Funcionalidad	Equivalente [%]	Masas [%]
2	<i>Emulsionante D. C. Fluid 190</i>	Copolímero de silicona-glicol				0,3
3	ABCR: DMS V05	Polidimetilsiloxanos terminados en divinilo (prepolímero)	800	2	47,3	5,6
4	ABCR: SIP 6830.3	Catalizador de Pt (activo a temperatura ambiente)				0,204
5	ABCR: HMS-082	<i>Copolímero de metilhidrosiloxanos-dimetilsiloxanos (prepolímero)</i>	6000	6,49	52,7	14,4
				SUMA:	100,00	100,00

La dispersión obtenida de partículas de gel de PDMS reticuladas se incorpora en esmalte electroaislante de poliamidoimida convencional basado en NMP (por ejemplo por medio de agitadores Dispermat o Ultra-Turrax).

Fracción de la dispersión en la "mezcla":

- 5 1-75 % (dispersión de partículas de gel de PDMS): preferentemente 5-20 %; de modo especialmente preferente aprox. 10 %.

Ventajas de esta síntesis y de las partículas de gel de PDMS obtenidas:

- Mediante funcionalidad y peso molecular de los prepolímeros se puede controlar la anchura de malla de las partículas de gel reticuladas.
- 10 Mediante el empleo de prepolímeros mono-vinil-funcionales se pueden introducir "Dendling Ends" (extremos libres de polímero) y generar partículas de gel con superficie de PDMS en cepillo.
- Mediante el empleo de un prepolímero di-vinil-funcional excedente se pueden introducir igualmente "Dendling Ends" (extremos libres de polímero) y generar partículas de gel con superficie de PDMS en cepillo.
- 15 Debido a la reticulación dentro de las partículas de gel se suprime la capacidad de migración de los siloxanos.
- Mediante la síntesis in situ de NMP se puede incorporar la dispersión obtenida directamente en un esmalte electroaislante basado en NMP.
- 20 La dispersión obtenida de partículas de gel de PDMS reticuladas se puede incorporar como aditivo en un esmalte electroaislante basado en NMP, debido a segmentos de poliéter "ausentes", la estabilidad térmica está acrecentada frente a aditivos deslizantes convencionales (copolímeros de poliéter-polidimetilsiloxano).

Ejemplo 16

Ensayos de aplicación con dispersiones de partículas de gel de PDMS:

La tabla 5 muestra mezclas de esmaltes electroaislantes y partículas de gel de PDMS para los ensayos de aplicación con controles de fricción siguientes.

Las dispersiones de partículas de gel de PDMS se incorporaron por medio de Ultra-Turrax en un esmalte electroaislante de poliamidoimida convencional basado en NMP, así como en un esmalte modificado constituido por copolímeros en bloques de poliamidoimida-polidimetilsiloxano con un 20 % de fracción de PDMS.

5

Tabla 5

Fracción de dispersión de partículas de gel de PDMS GP 2001	Fracción de dispersión de partículas de gel de PDMS GP 2002	Fracción de dispersión de partículas de gel de PDMS GP 2007	Fracción de esmalte de poliamidoimida no modificado 595/30	Fracción de esmalte de poliamidoimida modificado PAI LM 28C30C (20 % de fracción de PDMS)	Control de fricción Parusell CoF (DIN EN 60851)	Control de fricción Scintilla [N]
-	10%	-	90%	-	0,115	5,5
-	40%	-	60%	-	0,180	7,75
-	75%	-	25%	-	0,195	8,0
40%	-	-	60%	-	0,174	8,5
100%	-	-	-	-	0,241	7,25
-	10%	-	-	90%	0,127	5,5
-	40%	-	-	60%	0,139	7,5
-	75%	-	-	25%	0,141	7,0
Comparación: PAI puro			100%		0,230	14,0

Control de la capacidad de deslizamiento

Además del control de las estabilidades térmicas y de las propiedades eléctricas se determinó la capacidad de deslizamiento según dos métodos.

10

1. Medida de la resistencia de superficie según Parusell CoF

En la medida de la resistencia de superficie según Parusell CoF se realiza un alambre esmaltado entre un área de acero pulida y un carro de acero superpuesto. Se mide la fuerza que actúa sobre el carro de acero. La indicación se efectúa como coeficiente de fricción (adimensional). Valores reducidos del coeficiente de fricción significan fricción reducida (tensiometría, vease la norma DIN EN 60851).

15

2. Medida de la resistencia de fricción según Scintilla

Se hace pasar un alambre esmaltado con velocidad más elevada bajo un bloque de acero con área de apoyo determinada. Se mide la fuerza que se genera mediante la fricción. Dato en Newton (N).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Esmalte electroaislante que contiene un polímero, que comprende un polímero base y unidades de modificación, que son incompatibles con el polímero base tras endurecimiento del polímero con el polímero base, donde el polímero base se selecciona a partir del grupo constituido por poliamidoimidias, poliesterimidias, poliamidas, poliuretanos, poliimidias, poliesteramidoimidias, poliepóxidos, mezclas o combinaciones de los mismos, donde las unidades de modificación son polidialquilsiloxanos, que presentan 40 a 500 unidades de Si.
- 2.- Esmalte electroaislante según la reivindicación 1, caracterizado por que en la superficie del esmalte endurecido se presentan zonas separadas tras endurecimiento del polímero.
- 10 3.- Esmalte electroaislante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las unidades de modificación son polidimetilsiloxanos.
- 4.- Esmalte electroaislante según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero base es una poliamidoimida o/y una poliesterimida, en especial una poliamidoimida.
- 15 5.- Esmalte electroaislante endurecido obtenible mediante endurecimiento térmico de un esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 1 a 4, presentándose zonas separadas en la superficie del esmalte electroaislante endurecido.
- 20 6.- Procedimiento para la obtención de un esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que presenta un primer componente modificado, por ejemplo un monómero o un prepolímero, que presenta al menos una unidad de modificación, con al menos un segundo monómero, para obtener un polímero con unidades de modificación, que se formula junto con un disolvente, y en caso dado aditivos, para dar un esmalte electroaislante.
- 7.- Empleo del esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la aplicación sobre un alambre, en especial sobre un alambre de cobre.
- 8.- Empleo según la reivindicación 7, aplicándose sobre un alambre y sometándose el esmalte electroaislante a un proceso de cochura, presentándose zonas separadas en la superficie del esmalte electroaislante endurecido.
- 25 9.- Empleo según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que el alambre electroaislante según una de las reivindicaciones 1 a 4 se aplica como capa o capas externas sobre un alambre con esmalte electroaislante sin unidades de modificación.
- 10.- Alambre, en especial alambre de cobre, revestido con un esmalte electroaislante según la reivindicación 5.
- 30 11.- Alambre, en especial alambre de cobre, que presenta un esmalte electroaislante sin unidades de modificación y como capa o capas externas un esmalte electroaislante según la reivindicación 5.
- 12.- Bobina que comprende un alambre según una de las reivindicaciones 10 u 11.
- 35 13.- Esmalte electroaislante que comprende un polímero y partículas de gel de polidialquilsiloxano, donde el polímero se selecciona a partir del grupo constituido por poliamidoimidias, poliesterimidias, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliesteramidoimidias, mezclas o combinaciones de los mismos, presentando los polidialquilsiloxanos 40 a 500 unidades de Si.
- 14.- Esmalte electroaislante según la reivindicación 13, caracterizado por que, tras endurecimiento del polímero, en la superficie del esmalte endurecido se presentan zonas separadas.
- 15.- Esmalte electroaislante según la reivindicación 13 o 14, que comprende partículas de gel de polidimetilsiloxano.
- 40 16.- Esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el polímero es una poliamidoimida.
- 17.- Esmalte electroaislante endurecido, obtenible mediante endurecimiento térmico de un esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 13 a 16.

- 18.- Procedimiento para la obtención de un esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que se mezclan una dispersión de partículas de gel de polisiloxano y un esmalte que contiene un polímero.
- 5 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que, en el caso del esmalte que contiene un polímero, se trata de un esmalte convencional o de un esmalte según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20.- Empleo de partículas de gel de polidialquilsiloxano como componente en un esmalte electroaislante según la reivindicación 1.
- 21.- Empleo según la reivindicación 20 para la reducción de la resistencia de fricción.
- 10 22.- Empleo según la reivindicación 21 o 22, caracterizado por que se emplean partículas de gel de polidimetilsiloxano.
- 23.- Empleo del esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 13 a 16 para la aplicación sobre un alambre, en especial sobre un alambre de cobre.
- 15 24.- Empleo según la reivindicación 23, caracterizado por que el esmalte electroaislante según una de las reivindicaciones 13 a 16 se aplica como capa o capas externas sobre un alambre con esmalte electroaislante sin unidades de modificación.
- 25.- Alambre, en especial alambre de cobre, revestido con un esmalte electroaislante según la reivindicación 17.
- 26.- Alambre, en especial alambre de cobre, que presenta un esmalte electroaislante sin unidades de modificación, y como capa o capa externas un esmalte electroaislante según la reivindicación 17.
- 27.- Bobina que comprende un alambre según una de las reivindicaciones 25 o 26.

20

Figura 1a

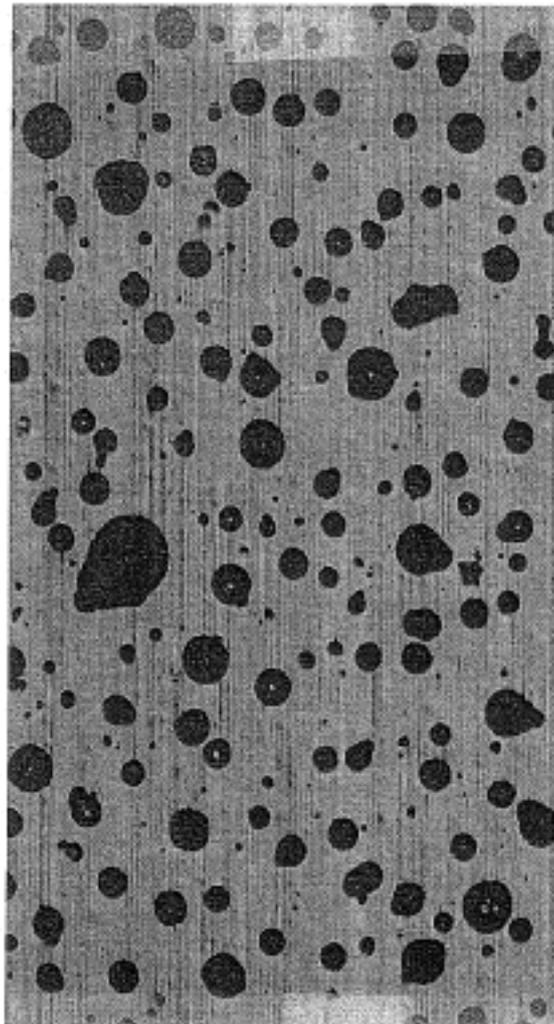


Figura 1b

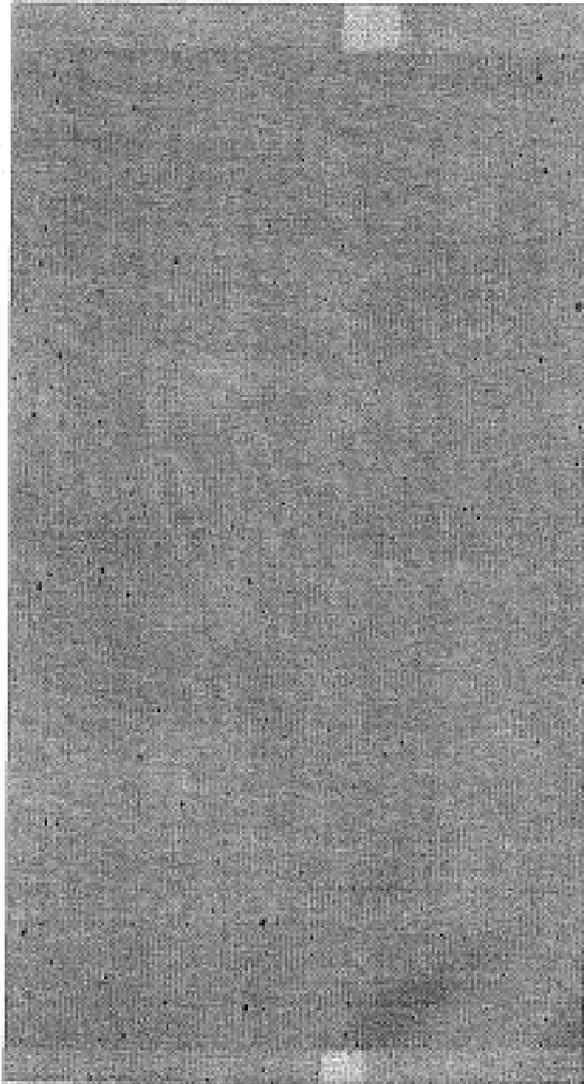
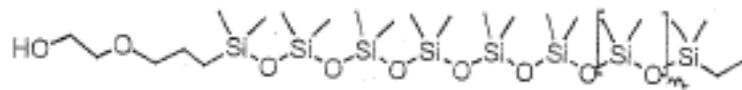


Figura 2a



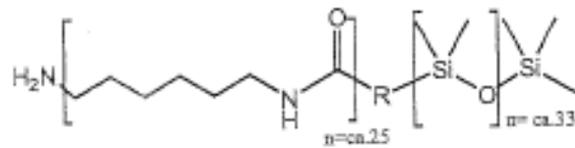
PDMS modificado en cadenas laterales con monodicarbinol, n = 60-80

Figura 2b



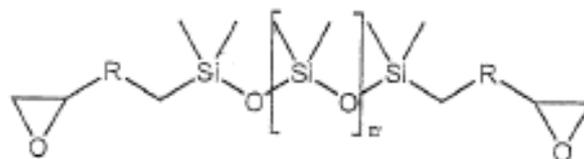
PDMS modificado en cadenas laterales con monodicarbinol, n = 60-140

Figura 2c



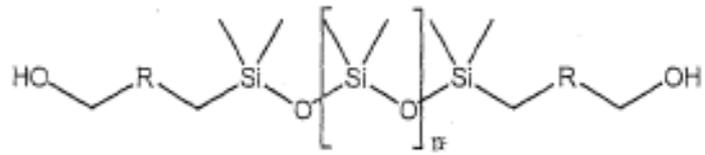
Copolímero de PDMS-caprolactama

Figura 2d



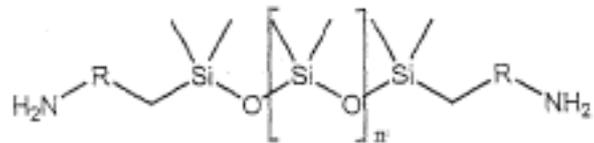
PDMS modificado en cadenas laterales con bis-diglicidiléter, n = 20-120

Figura 2e



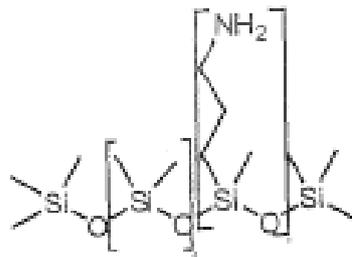
PDMS modificado en cadenas laterales con bis-hidroxialquilo, n = 20-120

Figura 2f



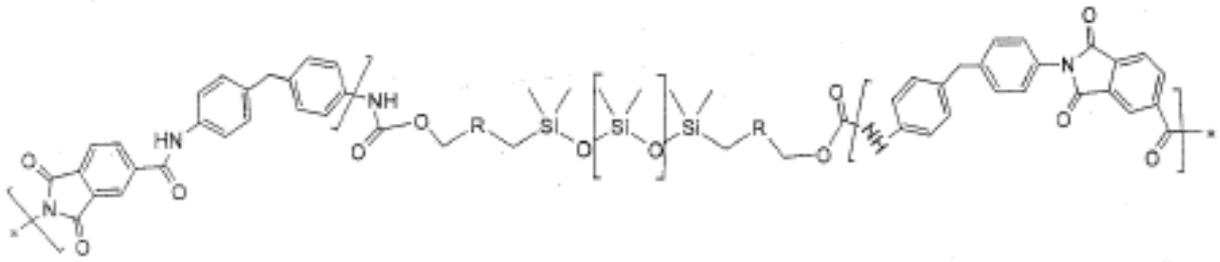
PDMS modificado en cadenas laterales con bis-aminoalquilo, n = 20-120

Figura 2g



Copolímero de aminopropilmetilsiloxano-dimetilsiloxano, 50-150 unidades de Si

Figura 3 d



Copolímero en bloques de poliamidoimida-polidimetilsiloxano modificado

Figura 4

