

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 066 194**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104390.8

(51) Int. Cl.³: **H 01 B 3/30**

(22) Anmeldetag: 19.05.82

(30) Priorität: 29.05.81 DE 3121306

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.82 Patentblatt 82/49(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: Dr. Beck & Co. AG
Grossmannstrasse 105
D-2000 Hamburg 28(DE)(72) Erfinder: Reiter, Udo, Dr.
Pfalzring 166
D-6704 Mutterstadt(DE)(72) Erfinder: Schenck, Hans-Uwe, Dr.
Erlenweg 6
D-6706 Wachenheim(DE)(72) Erfinder: Lehmann, Helmut
Hasenstieg 5
D-2057 Reinbek(DE)(72) Erfinder: Hansch, Ferdinand
Lotsenweg 4
D-2000 Wedel(DE)(74) Vertreter: von Günter, Kurt, Dr. et al,
BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung wässriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke und deren Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke und deren Verwendung.

Hydroxylgruppenhaltige Polyesterimide mit kinematischen Viskositäten von 16 bis 30 mm² · s⁻¹ und Säurezahlen < 10, die durch Kondensation von aromatischen Tricarbonsäuremonoanhydriden, aromatischen Dicarbonsäuren oder deren veresterbaren Derivaten, Diaminen, Diolen und einen Isocyanuratring enthaltenden Triolen erhalten worden sind, werden bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines organischen Lösungsmittels, mit 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, Ammoniak in Form einer wässrigen Ammoniaklösung unter Aminolyse und Hydrolyse behandelt, so daß eine neutrale bis schwach saure Lösung resultiert, und durch Zusatz von vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität zwischen 100 und 10 000 mPa.s verdünnt, wobei gegebenenfalls nach der Behandlung mit Ammoniak noch 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines wasserlöslichen Härtungskatalysators zugegeben werden.

Diese Elektroisolierlacke werden als Drahtlacke oder Tränklacke verwendet.

EP 0 066 194 A2

Verfahren zur Herstellung wäßriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke und deren Verwendung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßri-
ger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke auf Basis von Poly-
esterimiden und deren Verwendung als Drahtlacke oder als
Tränklacke, z.B. zur Imprägnierung von Lackdrahtwicklun-
gen.
- 10 Die Herstellung von Polyesterimiden (= PEI) und ihre Ver-
wendung zur Elektroisolation ist schon lange bekannt und
beispielsweise in den DE-AS 14 45 263, 14 95 100,
14 95 152 und 16 45 435 beschrieben.
- 15 Um Polyesterimidlösungen gut zu verarbeiten, müssen ver-
hältnismäßig niedere Feststoffgehalte hergestellt werden.
Aufgrund der spezifischen Löslichkeitseigenschaften der
PEI müssen als Lösungsmittel bzw. als Lösungsmittelge-
mische Phenole, Kresole, Xylenole, N-Methylpyrrolidon usw.
20 verwendet werden. Diese Lösungsmittel sind meistens schwer-
flüchtig, teuer und haben teilweise einen sehr unangeneh-
men Geruch. Um Geruchs- bzw. Umweltbelästigung durch der-
artige Lösungsmittel zu vermeiden, sind sehr aufwendige
Nachverbrennungsanlagen notwendig.
- 25 Als umweltfreundliche und wirtschaftliche Alternativen
sind neben der Beschichtung elektrischer Leiter mit lö-
sungsmittelfreien Harzen aus der Schmelze auch wäßrige
Systeme vorgeschlagen worden. So werden in den
30 DE-OS 23 51 077 und 23 51 078 wäßrige PEI-Sekundär-Dis-
persionen beschrieben. Diese Sekundärdispersionen weisen
jedoch einen zu geringen Feststoffgehalt auf und benöti-
gen zudem spezielle Applikationsvorrichtungen. In der
DE-OS 26 05 790 werden wasserverdünnbare PEI-Elektroiso-
lierlacke beschrieben, die mit Hilfe von beträchtlichen
35 Ls/P

Mengen (5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 30 %) tertiären Amins und unter Mitverwendung von 5 bis 20 Gew.% Hilfslösungsmittel in eine wäßrige Form überführt werden.

- 5 In der DE-OS 17 20 321 wird ein Verfahren zur Herstellung wasserverdünnbarer Polyesterimidharze mit Hilfe von Ammoniak beschrieben. Gemäß dieser DE-OS werden aromatische Tricarbonsäureanhydride zunächst mit bis zu 80 % der stöchiometrischen Menge an primären Diaminen, die zur
10 Imidbildung notwendig sind, umgesetzt und mit einem Überschuß an Di- und/oder Trialkoholen kondensiert. Anschließend wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und das Kondensationsprodukt mit einer geringen Menge an wäßrigem Ammoniak, ggf. unter Zusatz von Dialkoholen auf eine Tem-
15 peratur von über 80°C erwärmt und anschließend das Kondensationsprodukt mit Wasser verdünnt.

Die so hergestellten Lacke genügen jedoch nicht dem heute geforderten Eigenschaftsbild konventionell zu verarbeitender Polyesterimid-Drahtlacke.
20

- Auch der DE-OS 27 24 913 sind wasserlösliche Polyesterimidharze und Verfahren zu ihrer Herstellung zu entnehmen. Die hierin beschriebenen Produkte und Herstellverfahren
25 führen jedoch zu Produkten, die man auf einen pH >7 mit Aminen einstellen muß, d.h. diese Produkte riechen stark nach Aminen, was sich hinsichtlich der Arbeitsplatzhygiene nachteilig auswirkt. Außerdem werden auch hier, wie in DE-OS 26 05 790 größere Mengen Hilfslösungsmittel benutzt
30 (>10 %, wie sich aus den Beispielen ergibt).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung wäßriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke auf Basis von Polyesterimiden aufzuzeigen, das es
35 erlaubt, auf einfache Weise zu wäßrigen Elektroisolier-

lacken zu kommen, die die oben geschilderten Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wäßriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke auf Basis von Polyesterimiden, die durch Kondensation von aromatischen Tricarbonsäuremonoanhydriden, aromatischen Dicarbonsäuren oder deren veresterbaren Derivaten, Diaminen, Diolen und einen Isocyanuratring enthaltenden Triolen erhalten worden sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß hydroxylgruppenhaltige Polyesterimide mit kinematischen Viskositäten von 16 bis 30 mm² · s⁻¹ (gemessen in einer Lösung von 1 Teil Polyesterimid in 2 Teilen N-methylpyrrolidon bei 30°C) und Säurezahlen <10 bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines organischen Lösungsmittels, mit 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, Ammoniak in Form einer wäßrigen Ammoniaklösung unter Aminolyse und Hydrolyse behandelt, so daß eine neutrale bis schwach saure Lösung resultiert, und durch Zusatz von vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität zwischen 100 und 10 000 mPa.s verdünnt werden, wobei gegebenenfalls nach der Behandlung mit Ammoniak noch 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines wasserlöslichen Härtungskatalysators zugegeben werden.

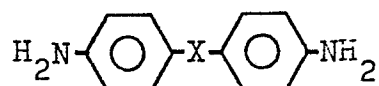
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung dieser wäßrigen Elektroisolierlacke als Drahtlacke oder Tränklacke.

Überraschenderweise erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren völlig klare, mit Wasser verdünnbare Lacke, die im Wärmeniveau gegenüber den mit tertiären Aminen erhaltenen wasserverdünnbaren Lacken verbesserte Werte zeigen. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Elektroisolierlacke

- infolge der Verwendung von billigem Ammoniak an Stelle von Ethanolaminen wirtschaftlicher und wesentlich umweltfreundlicher. Sie können unter Verwendung üblicher Applikationssysteme auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht werden und zeigen sich nach dem Einbrennen den konventionellen in den oben erwähnten organischen Lösungsmitteln gelösten und damit hinsichtlich ihrer Umweltbelastung problematischen Polyesterimidlacken in ihren technischen Eigenschaften als zumindest gleichwertig.
- Hinsichtlich der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Polyesterimide und ihrer Aufbaukomponenten ist auszuführen, daß der prinzipielle Aufbau geeigneter Polyesterimide den DE-AS 14 45 263 und DE-AS 14 55 100 zu entnehmen ist. Das erfindungsgemäß zu verwendende hydroxylgruppenhaltige Polyesterimid kann vorzugsweise nach dem in der DE-OS 14 55 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.
- Die PEI sind Kondensationsprodukte aus aromatischen Tricarbonsäuremonoanhydriden, aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivaten, Diaminen, Diolen und Triolen mit Isocyanuratring.
- Als aromatische Tricarbonsäuremonoanhydride kommen z.B. in Betracht Trimellithsäureanhydrid, 3,4,3'-Benzophenon-tricarbonsäureanhydrid und Hemimellithsäureanhydrid, wobei Trimellithsäureanhydrid bevorzugt wird.
- Geeignete aromatische Dicarbonsäuren und deren veresterbare Derivate sind z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Ester aromatischer Dicarbonsäuren, wie z.B. die Ester der Terephthalsäure mit niederen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen, z.B. Dimethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Diethyl-

terephthalat.

- Als Diamine eignen sich vorzugsweise solche mit primären Aminogruppen, die an aromatische Gruppen gebunden sind, z.B. solche der allgemeinen Formel



- wobei X für einen zweiwertigen Rest, z.B. $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Beispiele für derartige Diamine sind Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenyloxid und Benzophenondiamin.

- Als Dirole kommen übliche zweiwertige aliphatische Alkohole in Frage, wie: Butandiol-1,4, Trimethylenglykol, vorzugsweise Ethylenglykol.

- Als Triole mit Isocyanuratrings eignen sich Trishydroxyethylisocyanurat, Trishydroxypropylisocyanurat, insbesondere Trishydroxyethylisocyanurat (=THEIC). Gegebenenfalls können in untergeordneten Mengen von bis zu 10 Mol%, bezogen auf die Gesamtheit der Triole, auch andere Triole, wie z.B. Glycerin mitverwendet werden.

- Tricarbonsäuremonoanhydrid, Dicarbonsäure(derivat), Diamin, Diol und Triol werden im allgemeinen im Molverhältnis von 1,7-2,8/0,5-1,2/0,7-1,4/0,4-1,2/0,8-1,4, vorzugsweise 1,9-2,1/0,7-1,0/0,9-1,1/0,5-0,8/1,0-1,3 eingesetzt.

- Wie bereits oben erwähnt, können die hydroxylgruppenhaltigen Polyesterimide beispielsweise nach dem in der DE-OS 14 55 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Kondensation wird hier in Ethylenglykol durchgeführt, wobei Polyesterimide erhalten werden, die keine

Carboxylgruppen mehr enthalten und damit keine Säurezahl aufweisen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden
5 hydroxylgruppenhaltigen Polyesterimide weisen Säurezahlen <10 , vorzugsweise <5 und kinematische Viskositäten von 16 bis 30, vorzugsweise 18 bis 28 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (gemessen in einer Lösung von 1 Gew.-Teil Polyesterimid in 2 Gew.-Teilen N-methylpyrrolidon bei 30°C) auf.

10

Das übliche Prinzip der Herstellung wasserlöslicher Harze durch Neutralisation von freien Carboxylgruppen mit Aminen unter Bildung der Salze kann bei diesen PEI somit nicht angewendet werden.

15

Erfindungsgemäß werden die hydroxylgruppenhaltigen Polyesterimide bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C, vorzugsweise 90 und 110°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf PEI, eines organischen
20 Lösungsmittels, mit 5 bis 15, vorzugsweise 7,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf PEI, Ammoniak in Form einer wäßrigen Ammoniaklösung, die beispielsweise 5 bis 25 Gew.% Ammoniak enthalten kann, unter Aminolyse und Hydrolyse behandelt. Dabei resultiert eine neutrale bis schwach saure wäßrige Lösung
25 mit pH-Werten zwischen 6 und 7, vorzugsweise 6,5 und 6,9.

Als gegebenenfalls in Mengen von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf PEI, mitzuverwendende organische Lösungsmittel kommen wassermischbare Lösungsmittel, wie z.B. N-methylpyrrolidon,
30 Glykole, wie Ethylenglykol, Glykoläther, wie Butylglykol, Methyl diglykol, Ethyl diglykol, Butyl diglykol oder andere polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid in Betracht.

35

Nach der Behandlung des PEI mit wäßrigem Ammoniak kann die PEI-Lösung, die zweckmäßigerweise auf 20 bis 50°C abgekühlt wird, noch mit 0,1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.%, bezogen auf PEI, eines wasserlöslichen Härtungskatalysators vermischt werden. Als solche wasserlösliche Härtungskatalysatoren eignen sich vorzugsweise wasserlösliche Titanate, wie z.B. Titanetetralactat.

Die Verdünnung der Polyesterimidlösungen auf Viskositäten zwischen 100 und 10 000 mPa.s erfolgt durch Zusatz von vollentsalztem Wasser.

In dieser Form können die erfindungsgemäß hergestellten Polyesterimidlösungen direkt zur Lackierung von Drähten, z.B. von Kupferdrähten oder als Tränklacke zur Imprägnierung von Lackdrahtwicklungen verwendet werden. Als Applikationsverfahren und -vorrichtungen kommen die für diese Zwecke üblichen in Frage.

Das Einbrennen der Lackierungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 550, vorzugsweise 400 bis 520°C.

Die erfindungsgemäß hergestellten wäßrigen hitzehärtbaren Polyesterimidlacke sind gut lagerstabil, sind völlig klar und weisen keinen Geruch nach Ammoniak auf. Die damit erhaltenen Lackierungen zeigen hervorragende Eigenschaften auch bezüglich der Erweichungstemperatur, des Wärmeschocks und des Wärmealterungsverhaltens.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gew.-Teile und Gew.-%e.

Beispiel 1

	960	Teile	Trimellithsäureanhydrid (entspr. 5,0 Mol)
	485	Teile	Diaminodiphenylmethan (entspr. 2,5 Mol)
5	815,5	Teile	Trishydroxyethylisocyanurat (ent. 3,12 Mol)
	339,5	Teile	Dimethylterephthalat (entspr. 1,75 Mol)
	1375	Teile	Ethylenglykol

- werden nach Zugabe von 2,6 Teilen Bleiacetat bei Temperaturen bis 220°C bis zum Klarpunkt verestert. Dann wird bei 150 bis 200°C das überschüssige Ethylenglykol in Vakuum (40 Torr) abdestilliert, bis das Harz, im Verhältnis 1:2 in N-Methylpyrrolidon gelöst, eine Viskosität von $19 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Ubelohde 3) bei 30°C aufweist. Bei 95°C werden dann 87,8 Teile N-Methylpyrrolidon zugefügt und 851,4 Teile Ammoniak (25 %ig) langsam hinzugegeben. Nach 1 Stunde bei dieser Temperatur werden 991 Teile vollentsalztes Wasser zugegeben und erneut 3 Stunden bei 100°C gehalten. Nach dem Abkühlen werden 95 Teile Titan-tetralactat hinzugegeben. Der so erhaltene wäßrige Drahtlack hat einen Feststoffgehalt von 52,3 % mit einer Durchlaufviskosität im Ford-Becher (4 mm) nach DIN 53 211 von 41 sek.
- Der Lack wird unter Verwendung eines üblichen Drahtlackierofens von 2,50 m Länge auf einen Kupferdraht von 0,5 mm Ø in 8 Durchzügen aufgetragen und bei 460°C eingebrannt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 22 m/min.
- Der Lackdraht hatte bei der Prüfung nach DIN 46 453 folgende Eigenschaften:

	Durchmesserzunahme	0,038 mm
	Härte	4 H
35	Erweichungstemperatur	335°C

- Haftung und Dehnbarkeit nach 25 %
 Vordehnung
 (Wickellocke über 0,5 mm Dorn): keine Risse
 Wärmeschock:
 5 (Wickellocke über 0,5 mm Dorn keine Risse
 nach 30 Min. Lagerung bei 220°C)

Vergleichsbeispiel (nach DE-AS 17 20 321)

- 10 Beispiel 1 der DE-AS 17 20 321 wurde nachgearbeitet. Mit
 der so erhaltenen Lösung wurde beschichtet (Einbrenntemp.
 460°C, Abzugsgeschwindigkeit 22 m/min).

- 15 Durchmesserzunahme: 0,036 mm
 Härte 3 H
 Erweichungstemp. 250°C
 Haftung und Dehnbarkeit
 nach 25 % Vordehnung
 (Wickellocke über 0,5 mm Dorn): keine Risse
 20 Wärmeschock:
 (Wickellocke über 0,5 mm Dorn
 nach 30 Min. Lagerung bei 180°C): keine Risse

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger hitzehärtbarer Elektroisolierlacke auf Basis von Polyesterimiden, die durch Kondensation von aromatischen Tricarbonsäuremonoanhydriden, aromatischen Dicarbonsäuren oder deren veresterbaren Derivaten, Diaminen, Diolen und einen Isocyanuratringsring enthaltenden Triolen erhalten worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß hydroxylgruppenhaltige Polyesterimide mit kinematischen Viskositäten von 16 bis 30 mm² · s⁻¹ (gemessen in einer Lösung von 1 Teil Polyesterimid in 2 Teilen N-methylpyrrolidon bei 30°C) und Säurezahlen < 10 bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines organischen Lösungsmittels, mit 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, Ammoniak in Form einer wäßrigen Ammoniaklösung unter Aminolyse und Hydrolyse behandelt, so daß eine neutrale bis schwach saure Lösung resultiert, und durch Zusatz von vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität zwischen 100 und 10 000 mPa.s verdünnt werden, wobei gegebenenfalls nach der Behandlung mit Ammoniak noch 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf Polyesterimid, eines wasserlöslichen Härtungskatalysators zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanuratringsring enthaltendes Triol Trihydroxyethylisocyanurat verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als veresterbares Derivat einer aromatischen Dicarbonsäure Terephthalsäuredimethylester verwendet wird.

5

4. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten wäßrigen Elektroisolierlacke als Drahtlacke oder Tränklacke.

10

L

15

20

25

30

35