

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 90200246.8

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **H01F 5/00**

⑳ Anmeldetag: 27.01.90

③① Priorität: 21.02.89 DE 3905287

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.08.90 Patentblatt 90/35

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**GR**

⑦① Anmelder: **BASF Lacke + Farben**  
**Aktiengesellschaft**  
**Max-Winkelmann-Strasse 80**  
**D-4400 Münster(DE)**

Anmelder: **LACKDRAHT UNION GMBH**  
**Nienburger Strasse 9-25**  
**D-2838 Sulingen 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Lienert, Klaus-Wilhelm**

**Bernadottestrasse 54**  
**D-2000 Hamburg 50(DE)**  
Erfinder: **Von Loh, Knut**  
**Lübecker Strasse 43 A**  
**D-2060 Bad Oldesloe(DE)**  
Erfinder: **Reiser, Hans-Joachim**  
**Tilsiter Strasse 14**  
**D-2838 Sulingen(DE)**  
Erfinder: **Mertens, Paul**  
**Grüner Weg 28**  
**D-4050 Mönchengladbach 4(DE)**

⑦④ Vertreter: **Leifert, Elmar, Dr.**  
**BASF Lacke + Farben AG Patentabteilung**  
**Max-Winkelmann-Strasse 80 Postfach 61 23**  
**D-4400 Münster(DE)**

⑤④ **Verfahren zum kontinuierlichen Beschichten von Drähten sowie die Verwendung der so hergestellten Drähte.**

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Beschichten von Drähten, bei dem mit einem isolierenden Lack auf Polyesterimid-, Polyester- oder Polyurethan-Basis beschichtete Drähte, entweder mit

- 1) einem Polyesterimid- oder Polyester-Drahtlack, der
  - a) 2 bis 20 Gewichtsteile elektrisch leitfähigem Ruß oder
  - b) 50 bis 110 Gewichtsteile Graphit oder
  - c) 1 bis 12 Gewichtsteile Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteile Graphit enthält,oder

- 2) einem Polyurethan-Drahtlack, der
  - a) 5 bis 50 Gewichtsteile elektrisch leitfähigen Ruß oder
  - b) 2 bis 40 Gewichtsteile Graphitoder
- c) 1 bis 35 Gewichtsteile Ruß und 2 bis 115 Gewichtsteile Graphit enthält,

- 3) einem Polyamidimid-Drahtlack, der
  - a) 1 bis 10 Gewichtsteile elektrisch leitfähigen Ruß oder
  - b) 60 bis 110 Gewichtsteile Graphit oder
  - c) 1 bis 10 Gewichtsteile Ruß und 60 bis 110 Gewichtsteile Graphit enthält, beschichtet werden,wobei sich alle Mengenangaben jeweils auf 100 Gewichtsteile Bindemittel beziehen.

**EP 0 384 505 A1**

## Verfahren zum kontinuierlichen Beschichten von Drähten sowie die Verwendung der so hergestellten Drähte

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum kontinuierlichen Beschichten von Drähten, bei dem

I) eine kontinuierliche, lückenfrei anliegende Isolierschicht auf der Drahtoberfläche erzeugt wird, indem der Draht zunächst mit einem isolierenden Lack beschichtet wird und

II) auf die Isolierschicht eine weitere, elektrisch leitfähige Schicht aufgebracht wird, indem der im Verfahrensschritt (I) hergestellte isolierte Draht mit einem elektrisch leitfähigen Lack beschichtet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem nach diesem Verfahren hergestellte Drähte sowie die Verwendung dieser Drähte als energiespeichernde induktive Wicklung.

Energiespeichernde induktive Wicklungen, die aus einem Runddraht aus einem elektrisch leitenden Material, wie z. B. Kupfer, Aluminium usw. mit einer gleichmäßigen und lückenlosen, konzentrischen Lackisolierschicht auf der Drahtoberfläche und einer auf dieser dielektrischen Schicht angeordneten elektrisch leitfähigen Schicht aufgebaut sind, sind bereits aus der DE-OS 36 04 579 bekannt. Gemäß der Lehre der DE-OS 36 04 579 wird diese leitfähige Schicht aber durch Aufbringen einer dünnen Metallschicht hergestellt. Dies hat den Nachteil, daß hierzu apparativ sowie kosten- und zeitaufwendige Verfahren, beispielsweise Aufdampfen dieser Metallschicht im Vakuum, erforderlich sind. So kann insbesondere diese Metallschicht nicht mit Hilfe üblicher Drahtlackiermaschinen appliziert werden, so daß für den Drahtlackierer zur Herstellung derartiger Wickeldrähte zusätzliche Investitionen erforderlich sind.

Außerdem ist die metallische Schicht bei der Verarbeitung des Wickeldrahtes problematisch, da sie reißt, wenn der Draht in der Wickelmaschine gedehnt wird.

Weiterhin ist aus der US-PS 3, 660, 592 ein Verfahren gemäß Oberbegriff des ersten Patentanspruchs bekannt. Bei diesem Verfahren wird direkt auf die Drahtoberfläche ein isolierender Lack auf Polyimid-Basis aufgebracht. Auf dieser Isolierschicht wird entweder eine Graphitdispersion oder ein Lack auf Basis von Fluorkohlenstoffharzen als Bindemittel, der 0,5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Fluorkohlenstoffharz, Graphit enthält, aufgebracht.

Nachteilig bei diesem Verfahren der US-PS 3, 660, 592 ist wiederum, daß die graphithaltigen Lacke auf Basis von Fluorkohlenstoffharz nicht mit den bei der Drahtlackierung üblicherweise eingesetzten Lackiermaschinen applizierbar sind. Weiterhin treten Probleme bei der Weiterverarbeitung des beschichteten Drahtes auf. So müssen beispielsweise die Wickelmaschinen an den Lackdraht angepaßt werden. Probleme treten insbesondere bei dünnen Drähten (Drahtdurchmesser < 0,35 mm) auch dadurch auf, daß diese Lacke auf Fluorkohlenstoff-Basis nicht verzinnbar sind. Dies bedeutet, daß vor dem Löten des Drahtes die Lackschicht entfernt werden muß, was gerade bei dünnen Drähten erhebliche Probleme verursacht. Schließlich stellt auch der hohe Preis von Fluorkohlenstoffharzen einen erheblichen wirtschaftlichen Nachteil dar.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren gemäß Oberbegriff des ersten Anspruchs zur Verfügung zu stellen, bei dem sowohl der isolierende Lack als auch der leitfähige Lack mit den üblichen Drahtlackiermaschinen auf unterschiedlichste Drahtdurchmesser, insbesondere auch auf dünne Drähte (Drahtdurchmesser < 0,35 mm) applizierbar und härtbar sind. Die nach diesem Verfahren hergestellten Drähte sollten für die Verwendung als Wickeldrähte zur Herstellung von z. B. Spulen, Relais, Schützen, Motoren und anderer elektronischer Geräte, in denen Induktivitäten und Kapazitäten zum Einsatz kommen können, geeignet sein.

Auch diese Wickeldrähte sollten in üblicher Weise weiterverarbeitbar sein.

Für die Eignung der nach diesem Verfahren hergestellten Drähte als Wickeldrähte ist es insbesondere erforderlich, daß sowohl die isolierende als auch die elektrisch leitfähige Beschichtung eine genügend hohe Elastizität aufweisen, so daß die Beschichtung beim Wickeln der Drähte nicht bricht. Andererseits muß aber die Beschichtung auch eine genügend hohe Härte aufweisen, um den mechanischen Beanspruchungen bei der Herstellung von Spulen u. dgl. ohne Schaden zu widerstehen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

A) der direkt auf die Drahtoberfläche aufgebraute isolierende Lack ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) Polyesterimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Lösung oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterimidharzes, wobei die Hydroxylzahlen der Polyesterimide im Bereich von 50 bis 200 mg KOH/g liegen und 20 bis 60 gew.-%ige Lösungen der Polyesterimide in organischen Lösungsmitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 80 bis 15000 mPas aufweisen, oder

b) Polyester-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterharzes, wobei die Polyester ein Verhältnis von Hydroxyl-zu Carboxylgruppen von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1 aufweisen und 20 bis 60 gew.-%ige Lösungen der Polyester in organischen Lösungsmitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 40 bis 12000 mPas aufweisen,

5 oder

c) Polyurethan-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 450 mg KOH/g und einem im NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1:2 bis 9:1 hergestellten Addukt aus Diisocyanat und Polyol, dessen freie Isocyanatgruppen vollständig blockiert sind,

10 oder

d) Polyamidimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines Polyamidimids, wobei 20 bis 40 gew.-%ige Lösungen der Polyamidimide bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 800 bis 3000 mPas aufweisen,

15 B) der auf den isolierten Draht aufgebraute leitfähige Lack ebenfalls ausgewählt ist aus der Gruppe der

e) Polyesterimid-Drahtlacke Aa oder der Polyester-Drahtlacke Ab, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 2 bis 20 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid-bzw. Polyesterharz

20 oder

2) 50 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

oder

3) einer Kombination aus 1 bis 12 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

25 oder

f) Polyurethan-Drahtlacke Ac, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 5 bis 50 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

oder

30 2) 2 bis 40 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

oder

3) einer Kombination aus 1 bis 35 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 2 bis 115 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz,

oder

35 g) Polyamidimid-Drahtlack Ad, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz

oder

2) 60 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz

40 oder

3) einer Kombination aus 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 60 bis 110 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamidimidharz.

Die als Komponente Aa verwendeten Polyesterimidharze sind bekannt und sind beispielsweise beschrieben in DE-OS 14 45 263 und DE-OS 14 95 100. Die Herstellung der Polyesterimide erfolgt in 45 bekannter Weise durch Veresterung der mehrwertigen Carbonsäuren mit den mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls unter Zusatz von Oxycarbonsäuren, und unter Verwendung von imidgruppenhaltigen Ausgangsstoffen. Anstelle der freien Säuren und/oder Alkohole können auch deren reaktionsfähige Derivate eingesetzt werden. Als Carbonsäurekomponente wird vorzugsweise Terephthalsäure eingesetzt, und als mehrwertige Alkohole werden bevorzugt Ethylenglykol, Glycerin und Tris-2-hydroxyethylisocyanurat, wobei 50 letzteres besonders bevorzugt ist, eingesetzt. Die Verwendung von Tris-2-hydroxyethylisocyanurat führt zu einer Erhöhung der Erweichungstemperatur des erhaltenen Lackfilms.

Die imidgruppenhaltigen Ausgangsstoffe können beispielsweise durch Reaktion zwischen Verbindungen erhalten werden, von denen die eine eine fünfgliedrige, cyclische Carbonsäureanhydridgruppierung sowie mindestens noch eine weitere funktionelle Gruppe besitzen muß, während die andere außer einer primären 55 Aminogruppe noch mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthält. Diese weiteren funktionellen Gruppen sind vor allem Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen, es können jedoch auch weitere primäre Aminogruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen sein.

Beispiele für Verbindungen mit einer cyclischen Carbonsäureanhydridgruppierung mit einer weiteren

funktionellen Gruppe sind vor allem Pyromellithsäuredianhydrid und Trimellithsäureanhydrid. Es kommen jedoch auch andere aromatische Carbonsäureanhydride in Frage, beispielsweise die Naphthalintetracarbonsäuredianhydride oder Dianhydride von Tetracarbonsäuren mit zwei Benzolkernen im Molekül, bei denen die Carboxylgruppen in 3,3', 4- und 4'-Stellung stehen.

5 Beispiele für Verbindungen mit einer primären Aminogruppe sowie einer weiteren funktionellen Gruppe sind insbesondere diprimäre Diamine, z. B. Ethylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin und andere aliphatische diprimäre Diamine. Ferner kommen in Betracht aromatische diprimäre Diamine, wie Benzidin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenylketon, -sulfon, -sulfoxid, -ether und -thioether, Phenylendiamine, Toluylendiamine, Xylylendiamine sowie auch Diamine mit drei Benzolker-  
 10 nen im Molekül, wie Bis-(4-aminophenyl)- $\alpha,\alpha'$ -p-xylol oder Bis(4-aminophenoxy)-1,4-benzol, und schließlich cycloaliphatische Diamine, wie das 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin. Als aminogruppenhaltige Verbindungen mit einer weiteren funktionellen Gruppe sind ferner auch Aminoalkohole verwendbar, z. B. Monoethanolamin oder Monopropanolamine, weiterhin Aminocarbonsäuren, wie Glycin, Aminopropionsäuren, Aminocapron-  
 15 säuren oder Aminobenzoesäuren. Zur Herstellung der Polyesterimidharze werden bekannte Umesterungskatalysatoren verwendet, beispielsweise Schwermetallsalze, wie Bleiacetat, Zinkacetat, weiterhin organische Titanate, Cerverbindungen sowie organische Säuren, wie z. B. para-Toluolsulfonsäure. Als Vernetzungskatalysatoren bei der Aushärtung der Polyesterimide können die gleichen Umesterungskatalysatoren - zweckmäßigerweise in einem Anteil bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, - verwendet werden.

Für die Herstellung der Polyesterimid-Drahtlacke geeignete Lösungsmittel sind kresolische und nicht-  
 20 kresolische organische Lösungsmittel wie beispielsweise Kresol, Phenol, Glykolether wie z. B. Methylglykol, Ethylglykol, Isopropylglykol, Butylglykol, Methylidiglykol, Ethylidiglykol, Butylidiglykol; Glykoletherester, wie z. B. Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat und 3-Methoxy-n-butylacetat; cyclische Carbonate, wie z. B. Propylencarbonat; cyclische Ester wie z. B.  $\gamma$ -Butyrolacton sowie beispielsweise Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Weiterhin können noch aromatische Lösungsmittel, ggf. in Kombination mit  
 25 den genannten Lösungsmitteln eingesetzt werden. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Xylol, Solventnaphtha®, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso® - und Shellsol® - Typen sowie Deasol®.

Weiterhin ist es auch möglich, in dem erfindungsgemäßen Verfahren wäßrige Polyesterimidlösungen oder -dispersionen einzusetzen. Die Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit der Polyesterimide  
 30 wird dabei, wie z. B. in DE-PS 17 20 321 beschrieben, durch Einführen einer genügend hohen Anzahl von Carboxylgruppen in das Polyesterimidharz und Neutralisieren der Carboxylgruppen mit einem Amin erzeugt.

Die Viskositäten 20 bis 60 gew.-%iger Lösemittellösungen der Polyesterimide liegen bei 23 °C im Bereich von 80 bis 15000 mPas.

35 Die als Komponente Ab verwendeten Polyesterharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in der US-PS 3, 342, 780 und in der EP-B-144 281. Die Herstellung der Polyester erfolgt in bekannter Weise durch Veresterung von mehrwertigen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren.

Anstelle der freien Säure können auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden.

40 Für die Herstellung der Polyester geeignete Alkohole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4, Pentandiol-1,5, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol sowie Triole wie z. B. Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Tris-2-hydroxiethylisocyanurat. Bevorzugt eingesetzt werden Mischungen von Ethylenglykol und Tris-2-hydroxiethylisocyanurat. Die Verwendung von Tris-2-hydroxiethylisocyanurat führt zu hohen Erweichungstemperaturen der Lackschicht.

45 Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure sowie deren veresterbaren Derivate wie z. B. die Anhydride, soweit sie existieren und die niederen Alkylester der genannten Säuren wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl- und Octylphthalate, -terephthalate und -isophthalate. Einsetzbar sind sowohl die Halbester, die Dialkylester als auch Mischungen dieser Verbindungen. Einsetzbar sind auch die entsprechenden Säurehalogenide dieser Verbindungen.

50 Die Mengen der einzelnen Komponenten werden so gewählt, daß die Polyester ein Verhältnis von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen von 1,1 : 1 bis 2,0 : 1, bevorzugt von 1,15 : 1 bis 1,60 : 1, aufweisen.

Für die Herstellung der Polyester geeignete Katalysatoren, die in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Einsatzgemisch, eingesetzt werden, sind übliche Veresterungskatalysatoren. Beispiele für geeignete Verbindungen sind bereits bei der Beschreibung der Polyesterimide Aa aufgeführt.

55 Als Lösungsmittel für die Polyester Ab geeignet sind die ebenfalls bei der Beschreibung der Polyesterimide aufgeführten Lösungsmittel. An dieser Stelle wird daher für nähere Einzelheiten auf die Seiten 6 bis 7 dieser Beschreibung verweisen. Die Viskositäten der 20 bis 60 gew.-%igen Lösemittellösungen der Polyester liegen bei 23 °C im Bereich von 40 bis 12000 mPas.

Auch die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Drahtlacke auf Polyurethan-Basis Ac sind bereits bekannt und beispielsweise in der DE-OS 28 40 352 und der DE-OS 25 45 912 beschrieben. Die Herstellung der Drahtlacke erfolgt in bekannter Weise durch Lösen eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer OH-Zahl von 100 bis 450 mg KOH/g, bevorzugt von 150 bis 400 mg KOH/g und eines blockierten Isocyanatadduktes in einem kresolischen oder nicht kresolischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

Für die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polyester können die gleichen Aufbaukomponenten (Polyol und Polycarbonsäure) und die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Herstellung der Polyester-Drahtlacke Ab angewandt werden. Für Einzelheiten sei daher auf die Seiten 7 bis 8 dieser Beschreibung verwiesen.

Die Isocyanataddukte werden hergestellt durch Umsetzung eines Diisocyanates mit einem Polyol, wobei die Mengen dieser Verbindungen so gewählt werden, daß das NCO: OH-Äquivalentverhältnis zwischen 1:2 und 9:1 beträgt. Die restlichen freien Isocyanatgruppen dieses Adduktes werden mit einem Blockierungsmittel umgesetzt.

Es ist aber selbstverständlich auch möglich, die Isocyanate zunächst mit dem Blockierungsmittel und die restlichen, freien Isocyanatgruppen mit dem Polyol umzusetzen.

Der Aufbau des Isocyanatadduktes wird vorteilhafterweise in einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten, das entstehende Polyurethan gut lösenden Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 30 bis 120 °C durchgeführt.

Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Penta-methylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,5-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Bevorzugt eingesetzt werden Toluylendiisocyanat und Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan.

Beispiele von geeigneten Polyolen für die Adduktbildung sind Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit und Glykole wie z. B. Ethylenglykol und Propylenglykol. Bevorzugt eingesetzt wird Trimethylolpropan. Ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird ein Addukt aus 1 mol Trimethylolpropan und 3 mol Toluylendiisocyanat und/oder Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan.

Für die Blockierung der freien Isocyanatgruppen geeignet sind alle bekannten Blockierungsmittel, wobei aber gewährleistet sein muß, daß eine Deblockierung erst bei Temperaturen oberhalb von 120 °C eintritt.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole wie z. B. Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Benzylalkohol, Phenole, Kresole;  $\beta$ -Hydroxialkylether wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butylglykol; Amine wie z. B. Di-n-butylamin, Di-n-hexylamin; Oxime wie z. B. Methylethylketoxim, Diethylketoxim; Hydroxylamine und Lactame wie z. B.  $\epsilon$ -Caprolactam sowie andere Verbindungen, die ein Wasserstoffatom enthalten, das durch seine Reaktivität eine Umsetzung des Blockierungsmittels mit dem Isocyanat ermöglicht.

Als bevorzugtes Blockierungsmittel werden Phenol und/oder Kresol eingesetzt.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester und Ketone wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Kresol, Ethylbenzol, Solventnaphtha®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso® - und Shellsol® - Typen, Deasol®, Methylidiglykol, Ethyldiglykol, Butyldiglykol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Isophoron, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat und deren Mischungen.

Der Gehalt an blockiertem Isocyanataddukt in dem Drahtlack Ac liegt zwischen 30 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus dem blockierten Isocyanataddukt und dem hydroxylgruppenhaltigen Polyester.

Drahtlacke auf Polyurethan-Basis werden sowohl als isolierender Lack sowie besonders auch als elektrisch leitfähiger Lack bevorzugt eingesetzt, insbesondere dann, wenn dünne Drähte ( $\varnothing < 0,35$  mm) beschichtet werden sollen. Drahtlacke auf Polyurethan-Basis weisen nämlich den Vorteil auf, daß sie direkt lötlbar/verzinnbar sind und daß sie niedrige Viskositäten bei hohem Festkörpergehalt aufweisen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf hohe Applikationsgeschwindigkeiten und im Hinblick auf die maximale Menge an einarbeitbaren Ruß von Vorteil.

Polyurethane als Leitlack haben außerdem den Vorteil, daß sie, wenn sie auf Polyester- oder Polyesterimid-Isolierlacke auflackiert sind, einfach durch Abschmelzen auf einem Teil des Drahtes entfernt werden können. Dies ist z. B. dann von Bedeutung, wenn der Cu-Drahtleiter kontaktiert wird, ohne daß

dabei die Leitlackschicht mit angeschlossen werden soll.

Die Viskositäten von 15 bis 50 gew.-%igen Lösungen der Polyurethane liegen bei 23 °C im Bereich von 50 bis 10.000 mPas.

Die Drahtlacke Ad auf Polyamidimid-Basis sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in US-PS 3 554 984, DE-OS 24 41 020, DE-OS 25 56 523, DE-AS 12 66 427 und DE-OS 19 56 512 beschrieben. Die Herstellung der Polyamidimide erfolgt in bekannter Weise aus Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, bei denen 2 Carboxylgruppen in vicinaler Stellung stehen und die mindestens noch eine weitere funktionelle Gruppe besitzen müssen und aus Polyaminen mit wenigstens einer primären, zur Imidringbildung fähigen Aminogruppe oder aus Verbindungen mit wenigstens 2 Isocyanatgruppen.

Die Polyamidimide können auch durch Umsetzung von Polyamiden, Polyisocyanaten, die mindestens 2 NCO-Gruppen enthalten, und cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, die mindestens eine weitere kondensations- oder additionsfähige Gruppe enthalten, gewonnen werden.

Weiterhin ist es auch möglich, die Polyamidimide aus Diisocyanaten oder Diaminen und Dicarbonsäuren herzustellen, wenn eine der Komponenten bereits die Imidgruppe enthält. So kann insbesondere zuerst ein Tricarbonsäureanhydrid mit einem diprimären Diamin zu der entsprechenden Diimidocarbonsäure umgesetzt werden, die dann mit einem Diisocyanat zu dem Polyamidimid reagiert.

Für die Herstellung der Polyamidimide werden bevorzugt Tricarbonsäuren bzw. ihre Anhydride eingesetzt, bei denen 2 Carboxylgruppen in vicinaler Stellung stehen. Bevorzugt sind die entsprechenden aromatischen Tricarbonsäureanhydride, wie z. B. Trimellithsäureanhydrid, Naphthalintricarbonsäureanhydride, Bisphenyltricarbonsäureanhydride sowie weitere Tricarbonsäuren mit 2 Benzolkernen im Molekül und 2 vicinalen Carboxylgruppen, wie die in DE-OS 19 56 512 aufgeführten Beispiele. Ganz besonders bevorzugt wird Trimellithsäureanhydrid eingesetzt. Als Aminkomponente können die bei den Polyamidocarbonsäuren bereits beschriebenen diprimären Diamine eingesetzt werden. Weiterhin können auch aromatische Diamine eingesetzt werden, die einen Thiadiazolring enthalten, wie z. B. 2,5-Bis-(4-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Bis-(3-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol, 2-(4-aminophenyl)-5-(3-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol sowie Gemische der verschiedenen Isomeren.

Geeignete Diisocyanate für die Herstellung der Polyamidimide sind aliphatische Diisocyanate wie z. B. Tetramethylen-, Hexamethylen-, Heptamethylen- und Trimethylhexamethylendiisocyanate; cycloaliphatische Diisocyanate wie z. B. Isophorondiisocyanat,  $\omega,\omega'$ -Diisocyanat-1,4-dimethylcyclohexan, Cyclohexan-1,3-, Cyclohexan-1,4-, 1-Methylcyclohexan-2,4- und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat; aromatische Diisocyanate wie z. B. Phenyl-, Toluyl-, Naphthalin- und Xylylendiisocyanate sowie substituierte aromatische Systeme wie z. B. Diphenylether-, Diphenylsulfid-, Diphenylsulfon- und Diphenylmethan-diisocyanate; gemischt aromatisch-aliphatische und aromatisch-hydroaromatische Diisocyanate wie z. B. 4-Phenylisocyanat-methylisocyanat, Tetrahydronaphthyl-1,5-, Hexahydrobenzidin-4,4'- und Hexahydrodiphenylmethan-4,4'-diisocyanat. Vorzugsweise werden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie Hexamethylendiisocyanat eingesetzt.

Als Polyamide eignen sich diejenigen Polyamide, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren oder deren Derivaten mit Diaminen oder von Aminocarbonsäuren und ihren Derivaten, wie z. B. Lactamen, erhalten worden sind.

Beispielhaft seien folgende Polyamide genannt: Dimethylenbernsteinsäureamid, Pentamethylenpimelinsäureamid, Undecanmethylen-tridecandicarbonsäureamid, Hexamethylenadipinsäureamid, Hexamethylen-sebacinsäureamid, Polycapronsäureamid. Besonders bevorzugt sind Hexamethylenadipinsäureamid und Polycapronsäureamid.

Geeignete Lösemittel sind - wie im Falle der Polyamidocarbonsäuren - solche organischen Verbindungen, deren funktionellen Gruppen nicht in größerem Ausmaß mit den Ausgangsstoffen reagieren und die mindestens 1 Komponente, bevorzugt sowohl Ausgangsstoffe als auch das Polyamidimid lösen. Beispiele sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethylmethoxyacetamid, N-Methylcaprolactam, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Pyridin, Formamid, N-Methylformamid, N-Acetylpyrrolidon, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphoramid.

Als Vernetzungskatalysatoren bei der Aushärtung der Polyamidimide können lösliche Schwermetallsalze wie z. B. Zinkoktoat, Cadmiumoktoat, Tetraisopropyltitanat oder Tetraäthyltitanat in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt werden.

Die Viskositäten von 20 bis 40 gew.-%igen Lösungen der Polyamidimide liegen bei 23 °C im Bereich von 800 bis 3000 mPas.

Neben den beschriebenen Bindemitteln und Härtern im Falle der Drahtlacke auf Polyurethan-Basis enthalten die Drahtlacke Aa bis Ad gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe und Verlaufsmittel in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel bzw. bezogen auf die Summe

aus Bindemittel und Härter.

Der Lösemittelgehalt der Drahtlacke Aa bis Ad liegt im allgemeinen zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzeptur, wobei aber der Lösemittelgehalt von der jeweils einzustellenden Lackerviskosität abhängt.

Die in dem zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten elektrisch leitfähigen Lacke bestehen ebenfalls aus den oben beschriebenen bekannten Drahtlacken auf Polyesterimid-(Drahtlack Aa), Polyester-(Drahtlack Ab), Polyurethan-Basis (Drahtlack Ac) und Polyamidimid-Basis (Drahtlack ad). Zur Erzielung der elektrischen Leitfähigkeit wird diesen Lacken zusätzlich elektrisch leitfähiger Ruß und/oder Graphit zugesetzt. Die Menge an zugesetztem Ruß und/oder Graphit hängt dabei von der Bindemittelbasis des Drahtlackes ab. Weiterhin hängt sie davon ab, ob Ruß oder Graphit jeweils als alleinige Komponente zugesetzt werden, oder ob eine Kombination aus elektrisch leitfähigem Ruß und Graphit eingesetzt wird. Bedingt wird dies dadurch, daß der Zusatz von elektrisch leitfähigem Ruß die Sedimentationsneigung des Graphits deutlich herabsetzt. Wird daher eine Kombination aus elektrisch leitfähigem Ruß oder Graphit eingesetzt, so kann, muß aber nicht, der Rußanteil niedriger sein, als wenn nur Ruß allein zugefügt wird, da die Hauptwirkung nun die Verringerung der Sedimentierneigung des Graphits darstellt.

Außerdem kann wegen der verringerten Sedimentierneigung der Graphitanteil deutlich erhöht werden. Selbstverständlich hängt außerdem die jeweils einzusetzende Menge an elektrisch leitfähigem Ruß und/oder Graphit auch von der gewünschten Leitfähigkeit der resultierenden Beschichtung ab. Im Falle der Drahtlacke auf Polyesterimid- und Polyester-Basis haben sich folgende Zusatzmengen bewährt:

1) 2 bis 20 Gewichtsteile, bevorzugt 8 bis 12 Gewichtsteile, elektrisch leitfähiger Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz  
oder

2) 50 bis 110 Gewichtsteile, bevorzugt 80 bis 105 Gewichtsteile, Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid-bzw. Polyesterharz  
oder

3) eine Kombination aus 1 bis 12 Gewichtsteilen, bevorzugt 2 bis 6 Gewichtsteilen, elektrisch leitfähigem Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteilen, bevorzugt 80 bis 105 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyesterimid- bzw. Polyesterharz.

Im Falle der Drahtlacke auf Polyurethan-Basis (Ac) haben sich dagegen folgende Zusatzmengen bewährt:

1) 5 bis 50 Gewichtsteile, bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsteile, elektrisch leitfähiger Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz  
oder

2) 2 bis 40 Gewichtsteilen, bevorzugt 8 bis 18 Gewichtsteile, Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz  
oder

3) eine Kombination aus 1 bis 35 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 8 Gewichtsteilen, elektrisch leitfähigem Ruß und 2 bis 115 Gewichtsteilen, bevorzugt 70 bis 107 Gewichtsteilen, Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz.

Im Falle der Drahtlacke auf Polyamidimid-Basis haben sich folgende Zusatzmengen bewährt:

1) 1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsteile, elektrisch leitfähiger Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz  
oder

2) 60 bis 110 Gewichtsteile, bevorzugt 70 bis 95 Gewichtsteile, Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz  
oder

3) eine Kombination aus 1 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 2 bis 8 Gewichtsteilen, elektrisch leitfähigem Ruß und 60 bis 110 Gewichtsteilen, bevorzugt 70 bis 95 Gewichtsteilen, Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz.

Einsetzbar ist im Prinzip jeder elektrisch leitfähige Ruß, der durch die Drahtlacke Aa bis Ad benetzbar ist. Die mittlere Teilchengröße des verwendeten Rußes sollte dabei derart sein, daß glatte Lackoberflächen resultieren. Dies bedeutet, daß die maximale mittlere Teilchengröße des verwendeten Rußes kleiner sein muß als die Trockenfilmstärke der Leitlackeschicht nach einmaligem Auftrag.

Auch der einsetzbare Graphit muß durch die Drahtlacke Aa bis Ad benetzbar sein. Außerdem muß ein glatter Lackfilm resultieren.

Sowohl der eingesetzte elektrisch leitfähige Ruß als auch der Graphit sind bekannt und stellen handelsübliche Produkte dar.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfah-

ren, bei dem der elektrisch leitfähige Lack (=Leitlack) ein Polyurethandrahtlack ist, der eine Kombination aus Ruß und Graphit in den angegebenen Mengen enthält. Dieses Verfahren weist den Vorteil eines Lackes mit hohem Ruß/Graphit-Gehalt auf, der mit einer hohen Applikationsgeschwindigkeit lackierbar ist. Außerdem sind die erhaltenen Drähte direkt lötbar. Sind die Leitlacke auf Polyurethan-Basis auf Polyester-oder Polyesterimid-Isolierlacke lackiert, so ergibt sich außerdem der weitere Vorteil, daß durch selektives Abschmelzen der Leitlack und der Isolierlack getrennt entfernt werden können.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem auf die elektrisch leitfähige Schicht noch ein Isolierlack aufgebracht wird, der die leitfähige Schicht nach außen isoliert. Hierfür geeignet sind die bereits auf den Seiten 5 bis 14 beschriebenen Drahtlacke auf Polyesterimid-, Polyester-, Polyurethan und Polyamidimid-Basis. Wegen Details wird daher auf dieser Seiten der Beschreibung verwiesen. Sowohl der isolierende als auch der elektrisch leitfähige Lack werden mittels üblicher Lackiermaschinen aufgebracht und gehärtet. Dabei wird die jeweils erforderliche Lackfilmstärke durch mindestens 1 bis zu 10 Einzelaufträgen aufgebaut, wobei jeder einzelne Lackauftrag vor dem erneuten Lackauftrag blasenfrei ausgehärtet wird. Übliche Lackiermaschinen arbeiten mit Abzugsgeschwindigkeit von 5 bis zu 180 m/min, je nach Bindemittelbasis des Drahtlackes und je nach Dicke des zu beschichtenden Drahtes. Typische Ofentemperaturen betragen zwischen 300 °C und 550 °C. Derartige Drahtlackiermaschinen sind aber bekannt und brauchen daher hier nicht näher erläutert zu werden. Die Möglichkeit, sowohl den isolierenden als auch den elektrisch leitfähigen Lack mittels üblicher Lackiermaschinen auf unterschiedliche Drähte, insbesondere auch auf dünne Drähte (Drahtdurchmesser < 0,35 mm), applizieren zu können, stellt einen wesentlichen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Weiterhin eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Drähte hervorragend für die Verwendung als Wickeldrähte zur Herstellung verschiedener elektronischer Bauteile, wie z. B. Relais, Spulen, Motoren usw. Da die erfindungsgemäßen Drähte aufgrund ihres Aufbaus auch kapazitive Eigenschaften aufweisen (Längskondensator), eignen sie sich besonders gut zur Herstellung kapazitiv energiespeichernder Wicklungen, wie sie z. B. in der DE-OS 36 04 579 beschrieben sind. Derartige Wicklungen können in vielen Fällen Kondensator und Spule ersetzen, wo diese zusammenwirken.

Im Gegensatz zu Drähten, die als äußere leitfähige Schicht eine Metallschicht aufweisen, können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Drähte aufgrund der hohen Elastizität der Leitlack-schicht z. B. in der Wickelmaschine gedehnt werden, ohne daß die leitfähige Schicht reißt.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Leitfähigkeit der Leitlack-schicht über den Gehalt an elektrisch leitfähigem Ruß und/oder Graphit innerhalb weiter Bereiche steuerbar ist, während dies bei einer metallischen Schicht nicht möglich ist.

Die Erfindung wird in den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

#### Herstellung eines Drahtlackes 1 auf Polyurethan (PUR)-Basis

Durch Lösen von 28 Teilen eines Adduktes aus 3 mol Toluylendiisocyanat und 1 mol Trimethylolpropan, dessen freie Isocyanatgruppen mit Phenol blockiert sind und 6 Teilen eines Polyesters auf Basis Glycerin, Ethylenglykol und Isophthalsäure mit einem OH-Äquivalent von 80 zusammen mit 0,2 Teilen eines handelsüblichen Katalysators auf Aminbasis in einer Mischung aus 33 Teilen Kresol und 33 Teilen Xylol wird nach üblichen, bekannten Methoden (vgl. z. B. DE-OS 28 40 352) ein Drahtlack 1 hergestellt, der einen Festkörper von 27 % (1h/180 °C) aufweist.

#### Herstellung eines Drahtlackes 2 auf Polyesterimid (PEI)-Basis

Durch Reaktion von 3,9 Teilen Ethylenglykol, 8,7 Teilen Dimethylterephthalat, 10,2 Teilen Trishydroxiethylisocyanurat (THEIC), 11,5 Teilen Trimellithsäureanhydrid und 5,9 Teilen 4,4'-Diaminodiphenylmethan wird in Gegenwart von 0,04 Teilen Tetra-n-butyttitanat ein Polyesterimid hergestellt. Dieses Polyesterimid wird in 56 Teilen einer Mischung aus Kresol/Solventnaphtha® im Verhältnis 2:1 gelöst und mit 0,7 %, bezogen auf die Gesamtmenge, eines handelsüblichen Titankatalysators versetzt.

Der so erhaltene Drahtlack 2 hat bei einer Viskosität von 800 mPas (23 °C) einen Festkörper von 39 % (1h/180 °C).

#### Herstellung eines Drahtlackes 3 auf Polyester (PE)-Basis



Aus 5,5 Teilen Ethylenglykol, 12,1 Teilen Tris-2-hydroxyethylisocyanurat, 20,5 Teilen Dimethylterephthalat und 0,1 Teilen eines üblichen Umesterungskatalysator auf Basis Tetra-n-butyl titanat wird ein Polyester mit einer OH-Zahl von 190 mg KOH/g hergestellt. Der Polyester wird zusammen mit 2,0 Teilen Phenolharz und 1,7 Teilen Katalysator in 41,5 Teilen Kresol und 8,6 Teilen Solventnaphtha® gelöst. Der Lack hat einen Festkörper von 40 % (1 h/180 °C).

#### Herstellung eines Drahtlackes 4 auf Polyamidimid (PAI)-Basis

Das Polyamidimid wird nach der in der DE-AS 12 66 427 beschriebenen Methode aus 38,5 Teilen Trimellithsäureanhydrid und 60,0 Teilen Diphenylmethandiisocyanat hergestellt. Eine 33 %-ige Lösung in N-Methylpyrrolidon hat eine Viskosität von 1500 mPas bei 23 °C.

#### Beispiel 1

1000 Teile des Drahtlackes 1 auf Polyurethan-Basis, 270 Teile handelsüblicher Graphit (Durchschnittsteilchengröße 3-4 µm;) und 19,05 Teile eines handelsüblichen, elektrisch leitfähigen Rußes mit einer Teilchengröße von 30 nm und einer Oberfläche (N<sub>2</sub>-Absorption) von 254 m<sup>2</sup>/g werden 30 Minuten bei 1835 Umdrehungen/min dispergiert. Der so erhaltene Leitlack 1 hat einen Festkörper von 43,4 % (1h/180 °C) und ist leicht thixotrop.

Ein Kupferdraht (Durchmesser 0,14 mm) wird auf einer Tandemlackiermaschine mit 80 m/min lackiert. Zuerst wird der Drahtlack 1 mit 8 Durchzügen lackiert und bei 400 °C eingebrannt. Dann wird der Leitlack 1 mit 3 Durchzügen lackiert und bei 250 ° bis 350 °C eingebrannt. Anschließend wurde von einem 1 m langen, derart beschichteten Draht die Kapazität und der Widerstand der Leitlacksschicht gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 2

Ein Kupferdraht (Durchmesser 0,71 mm) wird mit einer Abzugsgeschwindigkeit 28 m/min auf einer handelsüblichen Lackiermaschine mit 8 Durchzügen mit dem Drahtlack 2 lackiert und bei 500 bis 520 °C eingebrannt.

Auf diesen Drahtlack wird nun mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 24 m/min der Leitlack 1 (der auch im Beispiel 1 eingesetzt wurde) mit 6 Durchzügen aufgetragen und bei 460-480 °C eingebrannt. Von einem 1 m langen, derart beschichteten Draht wurde der Widerstand der Leitlacksschicht und die Kapazität gemessen.

Weiterhin wurde die Leitlacksschicht noch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten appliziert und der Einfluß auf den Widerstand der resultierenden Leitlacksschicht sowie die Kapazität des Drahtes untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 3

Es wird analog Beispiel 2 ein mit Isolierlack und Leitlack beschichteter Draht hergestellt, wobei im Unterschied zu Beispiel 2 die Ofentemperatur sowohl bei der Aushärtung der Isolierlacksschicht als auch bei der Aushärtung der Leitlacksschicht 420-460 °C beträgt. Bei einer Lackiergeschwindigkeit von 26 m/min wird ein beschichteter Draht mit den in Tabelle 1 angegebenen Widerstands- und Kapazitätswerten erhalten.

#### Beispiel 4

920 Teile des Drahtlackes 1 auf Polyurethanbasis und 80 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Rußes werden 30 min bei 2330 Umdrehungen/min fein dispergiert. Der so hergestellte Leitlack 2 weist einen Festkörper von 32,8 % (1h/180 °C) auf. Ein Kupferdraht (Ø 0,71 mm) wird mit dem Drahtlack 2 mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 28 m/min auf einer handelsüblichen Lackiermaschine mit 8 Durchzügen lackiert und bei 500 bis 520 °C eingebrannt.

Auf diese Drahtlacksschicht wird nun der oben beschriebene Leitlack 2 aufgetragen und eingebrannt

(Schichtdicke trocken 42  $\mu\text{m}$ ). Von einem 1 m langen, derart beschichteten Draht wurde die Kapazität sowie der Widerstand der Leitlackschicht gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### 5 Beispiel 5

500 Teile des Drahtlacks 2 auf Polyesterimid-Basis, 10,4 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Rußes und 195 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Graphits werden 30 min bei 1835 Umdrehungen/min dispergiert. Der so erhaltene Leitlack 3 weist einen Festkörper von 56,8 % auf (180 °C/1 h).

10 Ein Kupferdraht ( $\varnothing$  1 mm) wird mit dem Drahtlack 2 beschichtet (Schichtstärke trocken 50  $\mu\text{m}$ ).

Auf diese Drahtlackschicht wird der oben beschriebene Leitlack aufgebracht ausgehärtet (Schichtdicke trocken 45  $\mu\text{m}$ ).

Von einem derart beschichteten Draht wurde die Kapazität sowie der Widerstand der Leitlackschicht gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

15

#### Beispiel 6

1000 Teile des Drahtlackes 2 auf Polyesterimid-Basis und 40 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Rußes werden 10 min bei 1835 Umdrehungen/min dispergiert. Dieser Lack wird mit 30 Teilen Kresol und 30 Teilen Solventnaphtha® auf eine Viskosität von 900 mPas (23 °C) verdünnt. Der so erhaltene Leitlack 4 hat einen Festkörper von 39,1 % (1h/180 °C).

Ein Kupferdraht (Durchmesser 1 mm) wird auf einer üblichen Lackiermaschine (Ofenlänge 3 m, 7 Lackaufträge, Ofentemperatur 520/540 °C) mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 28 m/min mit dem Drahtlack 2 beschichtet.

25 Auf diese Drahtlackschicht wird nun in derselben Lackiermaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 8,5 m/min der oben beschriebene Leitlack 4 mit 6 Durchzügen aufgetragen und bei 520 bis 540 °C eingebrannt. Von einem 1 m langen derart beschichteten Draht wird die Kapazität sowie der Widerstand der Leitlackschicht gemessen.

30

#### Beispiel 7

600 Teile des Drahtlackes 3 auf Polyesterbasis, 192 Teile des im Beispiel 1 eingesetzten Graphites und 9,5 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten elektrisch leitfähigen Rußes werden 30 min bei 1835 Umdrehungen/min dispergiert. Der so hergestellte Leitlack 5 hat einen Festkörper von 55 % (1h 180 °C). Auf einen 1 mm Cu-Draht, lackiert mit Drahtlack 2 (Trockenfilmstärke 50  $\mu\text{m}$ ), wird der Leitlack 5 in einer Schichtstärke von 35  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Die Leitlackschicht hat einen Widerstand von 960 k $\Omega$ /m (siehe auch Tabelle 1).

40

#### Beispiel 8

600 Teile des polyamidimidischen Drahtlackes 4, 180 Teile des im Beispiel 1 eingesetzten Graphites und 7,8 Teile des in Beispiel 1 eingesetzten elektrisch leitfähigen Rußes werden 30 min bei 1835 Umdrehungen dispergiert. Der Festkörper des so hergestellten Leitlackes 6 beträgt 46,7 % (1h/180 °C).

Auf einem 1 mm Cu-Draht, der mit dem Drahtlack 2 isoliert ist (Trockenfilmstärke 50  $\mu\text{m}$ ), wird der Leitlack 6 in einer Schichtstärke von 45  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Die Leitlackschicht hat einen Widerstand von 970 k $\Omega$ /m (siehe auch Tabelle 1).

50

55

Tabelle 1

Beispiel	Draht $\varnothing$ (mm)	DL <sup>a)</sup> -Typ	LL <sup>b)</sup> -Typ	Abzugsgeschw. (m/min)	Kapazität (nF)	Widerstand (k $\Omega$ )
1	0,14	PUR	PUR	80	0,25	1100
2	0,71	PEI	PUR	24	2,56	47
2	0,71	PEI	PUR	26	2,52	50
2	0,71	PEI	PUR	28	2,90	78
3	0,71	PEI	PUR	26	1,98	62
4	0,71	PEI	PUR	26	-	31
5	1	PEI	PEI	26	-	6300
6	1	PEI	PEI	26	0,71	810
7	1	PEI	PE	26	-	960
8	1	PEI	PAI	26	-	970

a: Bindemittelbasis des isolierenden Drahtlackes

b: Bindemittelbasis des Leitlackes

## Ansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Beschichten von Drähten, bei dem

I) eine kontinuierliche, lückenfrei anliegende Isolierschicht auf der Drahtoberfläche erzeugt wird, indem der Draht zunächst mit einem isolierenden Lack beschichtet wird und

II) auf die Isolierschicht eine weitere, elektrisch leitfähige Schicht aufgebracht wird, indem der im Verfahrensschritt (I) hergestellte isolierte Draht mit einem elektrisch leitfähigen Lack beschichtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

A) der direkt auf die Drahtoberfläche aufgebrachte isolierende Lack ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) Polyesterimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Lösung oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterimidharzes, wobei die Hydroxylzahlen der Polyesterimide im Bereich von 50 bis 200 mg KOH/g liegen und 20 bis 60 gew.-%ige Lösungen der Polyesterimide in organischen Lösemitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 80 bis 15000 mPas aufweisen, oder

b) Polyester-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Lösung oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterharzes, wobei die Polyester ein Verhältnis von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen von 1,1 : 2,0 : 1 aufweisen und 20 bis 60 gew.-%igen Lösungen der Polyester in organischen Lösungsmitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 40 bis 12000 mPas aufweisen, oder

c) Polyurethan-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer OH-Zahl von 100 bis 450 mg KOH/g und einem im NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1 : 2 bis 9 : 1 hergestellten Adduktes aus Diisocyanat und Polyol, dessen freie Isocyanatgruppen vollständig blockiert sind, oder

d) Polyamidimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines Polyamidimids, wobei 20 bis 40 gew.-%ige. Lösungen der Polyamidimide bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 800 bis 3000 mPas aufweisen,

B) der auf den isolierten Draht aufgebrachte leitfähige Lack ebenfalls ausgewählt ist aus der Gruppe der

e) Polyesterimid-Drahtlacke Aa oder der Polyesterdrahtlacke Ab, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 2 bis 20 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz oder

2) 50 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz oder

- 3) einer Kombination aus 1 bis 12 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyesterimid- bzw. Polyesterharz  
oder
- f) Polyurethan-Drahtlacke Ac, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird  
5 durch Zusatz von  
1) 5 bis 50 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz  
oder  
2) 2 bis 40 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz  
oder
- 10 3) einer Kombination aus 1 bis 35 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 2 bis 115 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz.  
oder
- g) Polyamidimid-Drahtlacke Ad, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird  
durch Zusatz von
- 15 1) 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz  
oder  
2) 60 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz  
oder
- 3) einer Kombination aus 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 60 bis 110  
20 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamidimidharz.
2. Beschichteter Draht, bestehend aus einem metallischen Leiterkern, einer auf den Leiterkern aufgebracht  
brachten isolierenden Lackschicht und einer auf die isolierende Lackschicht aufgetragenen elektrisch  
leitfähigen Schicht,  
dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 A) der direkt auf die Drahtoberfläche aufgetragene isolierende Lack ausgewählt ist aus der Gruppe  
der
- a) Polyesterimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Lösung  
oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterimidharzes, wobei die Hydroxylzahlen der Polyesterimide im  
Bereich von 50 bis 200 mg KOH/g liegen und 20 bis 60 gew.-%ige Lösungen der Polyesterimide in  
30 organischen Lösungsmitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 80 bis 15000 mPas aufweisen,  
oder
- b) Polyester-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung oder einer wäßrigen Lösung  
oder einer wäßrigen Dispersion eines Polyesterharzes, wobei die Polyester ein Verhältnis von Hydroxyl- zu  
Carboxylgruppen von 1,1 : bis 2,0 : 1 aufweisen und 20 bis 60 gew.-%ige Lösungen der Polyester in  
35 organischen Lösungsmitteln bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 40 bis 12000 mPas aufweisen,  
oder
- c) Polyurethan-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines hydroxylgruppenhaltigen  
Polyesters mit einer OH-Zahl von 100 bis 450 mg KOH/g und einem im NCO/OH-Äquivalentverhältnis  
von 1 : 2 bis 9 : 1 hergestellten Adduktes aus Diisocyanat und Polyol, dessen freie Isocyanatgruppen  
40 vollständig blockiert sind,  
oder
- d) Polyamidimid-Drahtlacke, bestehend aus einer Lösungsmittellösung eines Polyamidimids, wobei  
20 bis 40 gew.-%igen Lösungen der Polyamidimide bei 23 °C Viskositäten im Bereich von 800 bis 3000  
mPas aufweisen,
- 45 B) daß die elektrisch leitfähige Schicht aus einer Schicht eines elektrisch leitfähigen Lackes besteht,  
der ebenfalls ausgewählt ist aus der Gruppe der
- e) Polyesterimid-Drahtlacke Aa oder der Polyesterdrahtlacke Ab, wobei die elektrische Leitfähigkeit  
dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von
- 1) 2 bis 20 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyester-  
50 harz  
oder  
2) 50 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz  
oder
- 3) einer Kombination aus 1 bis 12 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteilen  
55 Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyesterimid- bzw. Polyesterharz  
oder
- 3) einer Kombination aus 1 bis 12 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 50 bis 110 Gewichtsteilen  
Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

oder

f) Polyurethan-Drahtlacke Ac, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 5 bis 50 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

5 oder

2) 2 bis 40 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

oder

3) einer Kombination aus 1 bis 35 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 2 bis 115 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz.

10 oder

g) Polyamidimid-Drahtlacke Ad, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz

oder

15 2) 60 bis 110 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz

oder

3) einer Kombination aus 1 bis 10 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 60 bis 110 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamidimidharz.

20 3. Verfahren oder Draht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitfähige Lack ausgewählt ist aus der Gruppe

e) Polyesterimid-Drahtlacke Aa oder der Polyester-Drahtlacke Ab, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 8 bis 12 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

25 oder

2) 80 bis 105 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

oder

3) einer Kombination aus 2 bis 6 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 80 bis 105 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyesterimid- bzw. Polyesterharz

30 oder

f) Polyurethan-Drahtlacke Ac, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 20 bis 40 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

oder

35 2) 8 bis 18 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyurethanharz

oder

3) einer Kombination aus 5 bis 8 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 70 bis 107 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyurethanharz.

oder

40 g) Polyamidimid-Drahtlacke Ad, wobei die elektrische Leitfähigkeit dieser Drahtlacke erzeugt wird durch Zusatz von

1) 2 bis 8 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz oder

2) 70 bis 95 Gewichtsteilen Graphit pro 100 Gewichtsteilen Polyamidimidharz

oder

45 3) einer Kombination aus 2 bis 8 Gewichtsteilen elektrisch leitfähigem Ruß und 70 bis 95 Gewichtsteilen Graphit, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamidimidharz.

4. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß elektrisch leitfähiger Ruß eingesetzt wird, dessen mittlere Teilchengröße kleiner ist als die Trockenfilmstärke der elektrisch leitfähigen Schicht nach einmaligem Auftrag.

50 5. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der direkt auf die Drahtoberfläche aufgebrachte isolierende Lack und/oder der elektrisch leitfähige Lack ein Polyurethan-Decklack Ac ist, bestehend aus einer Lösemittellösung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einer OH-Zahl von 150 bis 500 mg KOH/g und einem im NCO/OH-Verhältnis von 1 : 2 bis 9 : 1 hergestellten Adduktes aus Diisocyanat und Trimethylolpropan, dessen freie Isocyanatgruppen vollständig blockiert sind.

55 6. Verfahren oder Draht nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethan-Decklack Ac ein im NCO/OH-Verhältnis von 2 : 1 hergestelltes Addukt aus Diisocyanat und Trimethylolpropan enthält, dessen freie Isocyanatgruppen vollständig blockiert sind.

7. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethan-

Drahtlacke Ac eingesetzt werden, bei denen die freien Isocyanatgruppen mit Phenol und/oder Kresol blockiert sind.

8. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethan-Drahtlacke Ac eingesetzt werden, bei denen als Diisocyanatkomponente Toluylendiisocyanat oder Bis(4-isocyanatophenyl)methan eingesetzt wird.

9. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Trishydroxiethylisocyanurat-haltige Polyester als Polyester-Drahtlacke Ab für die isolierenden Lacke und/oder elektrisch leitfähigen Lacke eingesetzt werden.

10. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyester-Drahtlacke Ab für die isolierenden Lacke und/oder elektrisch leitfähigen Lacke Lösungen von Polyestern, die ein Verhältnis von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen von 1,15 : 1 bis 1,60 : 1 aufweisen, eingesetzt werden.

11. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Trishydroxiethylisocyanurat-haltige Polyesterimide als Polyesterimide als Polyesterimid-Drahtlack Aa für die isolierenden Lacke und/oder elektrisch leitfähigen Lacke eingesetzt werden.

12. Verfahren oder Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß auf die elektrisch leitfähige Schicht nochmals ein Isolierlack, ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterimid-Drahtlacke Aa, Polyester-Drahtlacke Ab, Polyurethan-Drahtlacke Ac oder Polyamidimid-Drahtlacke Ad, aufgebracht wird, der die leitfähige Schicht nach außen isoliert.

13. Verwendung der Drähte nach einem der Ansprüche 2 bis 12 zur Herstellung kapazitiv energiespeichernder induktiver Wicklungen.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 20 0246 ✓

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	WO-A-8 705 147 (C. LUNGU) ---		H 01 F 5/00 ✓
A	US-A-4 503 284 (M.G. MINNICK et al.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			H 01 F H 01 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-05-1990	
		Prüfer STIENON P.M.E.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			