



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 942 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 D 3/49  
C 09 D 5/25  
H 01 B 3/30

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑰ Gesuchsnummer: 6594/82</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 12.11.1982</p> <p>⑳ Priorität(en): 17.11.1981 US 322114</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.05.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.05.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: Essex Group, Inc., Fort Wayne/IN (US)</p> <p>⑦② Erfinder: McGregor, Charles W., Fort Wayne/IN (US) Summers, Stephen E., Fort Wayne/IN (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: Hug Interlizenz AG, Birmensdorf ZH</p>
--	---

⑤④ **Isolierlack für einen Magnetspulendraht, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des Isolierlackes.**

⑤⑦ Der Isolierlack besteht aus einer Lösung eines niedermolekularen Polymers. Dieses ist das Reaktionsprodukt aus einem Polyisocyanat, einem Isocyanat blockierenden Alkohol und einem Carbonsäureanhydrid. Das Verhältnis der freien Isocyanatgruppen zur Summe der Anhydrid- und Carboxylgruppen im Reaktionsprodukt beträgt 0,85:1 bis 0,99:1. Die Herstellung des Lackes kann dadurch erfolgen, dass in Gegenwart eines Lösungsmittels ein Carbonsäureanhydrid mit einem Polyisocyanat zu einem Zwischenprodukt und dieses mit einem ausreichend Isocyanat blockierenden Alkohol zu dem Zielprodukt umgesetzt wird. Letzteres kann erhitzt werden, wobei ein höhermolekulares Produkt erhalten wird. Dieser Isolierlack eignet sich insbesondere zum Beschichten eines gegebenenfalls bereits einen Polyester-Grundbelag aufweisenden elektrischen Leiters.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Isolierlack für einen Magnetspulendräht, bestehend aus einer Lösung eines niedermolekularen Polymers mit einer Viskosität von weniger als 50 000 mPa·s bei 30 °C, welcher Lack bei 200 °C einen Feststoffgehalt bis zu 50 Gew.-% aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer das Reaktionsprodukt aus einem Polyisocyanat, einem Isocyanat blockierenden Alkohol und einem der folgenden Carbonsäureanhydride, Trimellithsäureanhydrid, 2,6,7-Naphthalin-tricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Diphenyl-tricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Benzophenon-tricarbonsäureanhydrid, 1,3,4-Diphenyl-tricarbonsäureanhydrid, Diphenylsulfon-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, 3,4,10-Perylen-tricarbonsäureanhydrid, 3,4-Dicarboxyphenyl-3-carboxyphenyl-äther-anhydrid, Äthylentricarbonsäureanhydrid oder 1,2,6-Naphthalen-tricarbonsäureanhydrid ist, und wobei das Verhältnis der freien Isocyanatgruppen zur Summe der Anhydrid- und Carboxylgruppen im Reaktionsprodukt 0,99:1 bis 0,85:1 ist.

2. Isolierlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan ist.

3. Isolierlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Isocyanat blockierende Alkohol Benzylalkohol ist.

4. Isolierlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel N-Methyl-pyrrolidon ist.

5. Isolierlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er bei 200 °C einen Feststoffgehalt von 28 bis 45 Gew.-% aufweist.

6. Isolierlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er bei 30 °C eine Viskosität von 2000 bis 15 000 mPa·s aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Isolierlacks nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein im Anspruch 1 genanntes Carbonsäureanhydrid mit einem Polyisocyanat und einem Isocyanat blockierenden Alkohol in Gegenwart eines Lösungsmittels zur Herstellung eines gelösten Reaktionsprodukts umgesetzt wird, welches ein Verhältnis von freien Isocyanatgruppen zur Summe der Anhydrid- und Carboxylgruppen von 0,99:1 bis 0,85:1 aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäureanhydrid mit dem Polyisocyanat umgesetzt wird, bis ein Zwischenprodukt mit einem Carboxylprozentsatz von 10 erhalten wird, dass mit dem so gebildeten Zwischenprodukt ausreichend Isocyanat blockierender Alkohol umgesetzt wird, um ein Produkt herzustellen, welches ein

Verhältnis von freien Isocyanatgruppen zur Summe der Anhydrid- und Carboxylgruppen von 0,99:1 bis 0,85:1 aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat mit einem Isocyanat blockierenden Alkohol umgesetzt wird, um 1 bis 15% der freien Isocyanatgruppen zu blockieren.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanat 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Isocyanat blockierender Alkohol Benzylalkohol verwendet wird.

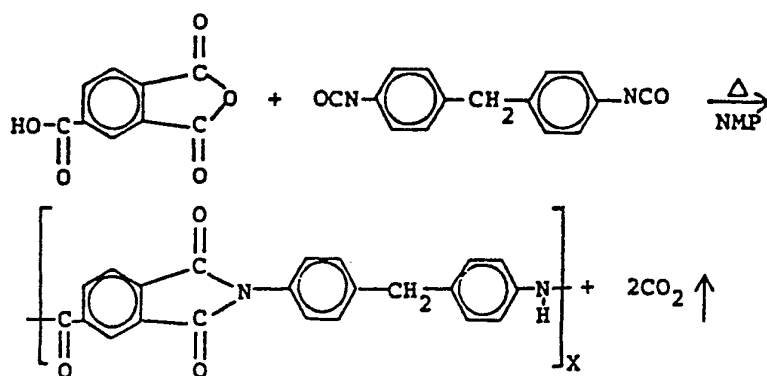
12. Verwendung eines Isolierlacks nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Beschichten eines elektrischen Leiters.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Leiter bereits einen Grundbelag aus einem Polyester aufweist.

Die Erfindung bezieht sich auf einen Isolierlack auf der Basis von stickstoffhaltigen Polymeren, die sich von Reaktionsprodukten aus Carbonsäureanhydriden mit freien Carbonsäuregruppen und Polyisocyanaten ableiten, d.h. auf Polyamid-imid-Lacke für Magnetspulendrähte, deren Herstellung und deren Verwendung.

Amid-imid-Polymere haben für Magnetspulendrähte und andere Isolationen eine weite Aufnahme gefunden, da sie leicht verarbeitbar sind und gute Isolierungseigenschaften aufweisen. Neben einer ausreichenden Isolation bei elektrischen Anwendungen besitzen solche Polymere bekanntermaßen auch eine gute Hochtemperaturstabilität. Solche Polymere werden typischerweise in einem Doppelschichtaufbau als Deckschicht auf Magnetspulendrähten verwendet, die mit vernetzten Polyestermaterialien beschichtet sind. Dies verleiht dem Magnetspulendraht eine thermische Stabilität und Lösungsmittelbeständigkeit, die durch den Polyester alleine nicht erreicht wird.

Bei einer typischen Synthese zur Herstellung derartiger Amid-imid-Polymere wird Trimellithsäureanhydrid mit 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan in einem wasserfreien Lösungsmittelsystem, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon und Xylol, wie folgt umgesetzt:



Diese Synthese wird bis zu einem verhältnismässig hohen Molekulargewicht getrieben, um ein Polymer mit thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften herzustellen, die für einen brauchbaren Lack für Magnetspulendrähte nötig sind. Verwiesen sei auf die US-PSen 3 541 038, 3 592 789, 3 790 530, 3 843 587 und 4 259 221.

Ein weiterer Grund, warum diese Synthese im allgemeinen bis zu einem verhältnismässig hohen Molekulargewicht

des Polymers getrieben wird, liegt in der Tatsache, dass nicht-umgesetzte Isocyanatgruppe leicht auch bei niedrigen Temperaturen mit jedem Material, das aktiven Wasserstoff enthält, (wie z.B. Wasser) reagieren, wodurch während der Aushärtung eine weitere Erhöhung des Molekulargewichts verhindert wird.

Ein Problem, das sich daraus ergibt, dass die Synthese bis zu einem verhältnismässig hohen Molekulargewicht getrieben

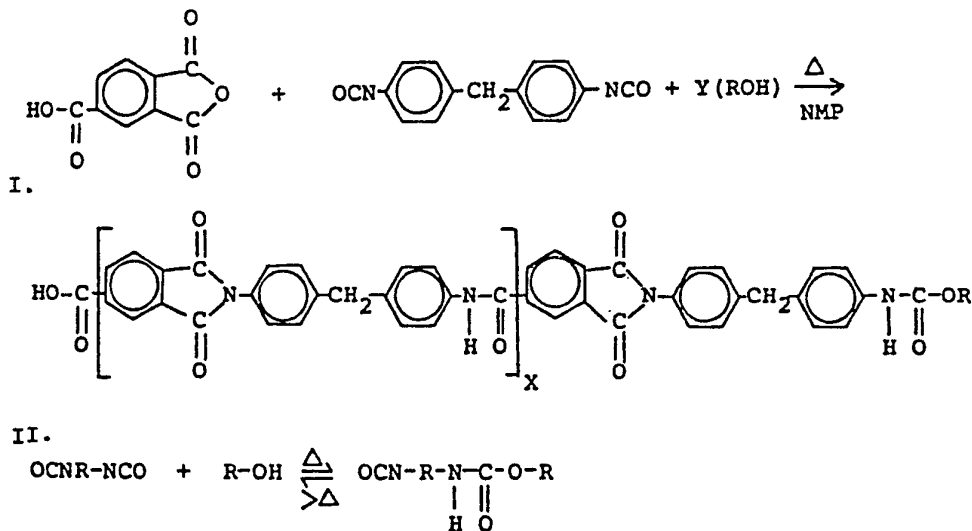
wird, besteht darin, dass die erhaltenen Polyamid-imid-Lacke verhältnismässig niedrige Polymergehalte und verhältnismässig hohe Viskositäten aufweisen. Wegen der hohen Viskositäten und des niedrigen Feststoffgehalts enthalten die Lacke verhältnismässig grosse Mengen teurer organischer Lösungsmittel, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon, weshalb andere Kohlenwasserstofflösungsmittel zum Aufbringen auf einen Magnetspulendraht angewendet werden müssen.

Eine andere Schwierigkeit, die sich aus der Synthese bis zu einem hohen Molekulargewicht ergibt, besteht darin, dass das hochmolekulare Polymer eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels schwierig macht, wenn das Polymer nach dem Aufbringen auf den Draht ausgehärtet wird. Im Polymer eingeschlossenes Lösungsmittel kann zur Verschlechterung der Eigenschaften des Magnetspulendrahts und/oder zu einer blasigen, unebenen Belagoberfläche auf dem Draht führen.

Demgemäss lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbilligtes Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Isolierlacks für einen Magnetspulendraht zu schaffen, bei dem die Zunahme des Molekulargewichts des Polymers bis zu einem Wert beschränkt ist, der einen Lack mit einem höheren Feststoffgehalt bei einer zum Aufbringen erwünschten Viskosität ergibt, wobei gleichzeitig eine weitere Polymerisation des Polymers und Zunahme des Molekulargewichts während der Aushärtung des Lacks auf dem Draht möglich sein sollte.

Durch die vorliegende Erfindung wird nunmehr ein Verfahren zur Herstellung eines Isolierlacks für einen Magnetspulendraht mit einem verhältnismässig hohen Feststoffge-

halt und einer verhältnismässig niedrigen Viskosität geschaffen, indem während der Synthese das Molekulargewicht des Polymers beschränkt wird. Der hohe Feststoffgehalt und die verhältnismässig niedrige Viskosität werden dadurch erreicht, dass man selektiv einen Teil der Isocyanatfunktionalität des Diisocyanatreaktionsteilnehmers blockiert. Hierdurch wird die Stöchiometrie der Reaktionsteilnehmer vom üblichen Verhältnis 1:1 (Säure- und Anhydridgruppen:Isocyanatgruppen) wirksam auf weniger als 1 geändert und die Zunahme des Molekulargewichts während der Synthese durch Auswahl eines Blockierungsmittels beschränkt, das die Blockierung nur bei einer Temperatur über der maximalen Synthesetemperatur des Polymers aufgibt. Die nichtblockierte Isocyanatfunktionalität wird anschliessend mit Carbonsäure- und Anhydridgruppen umgesetzt, wobei ein niedermolekularer Polyamid-imid-Lack entsteht, der die blockierte Isocyanatfunktionalität wie auch nichtumgesetzte Carbonsäurefunktionalitäten enthält. Das niedermolekulare Polyamidimid besitzt das Vermögen, während der Aushärtung auf dem Draht weiter zu polymerisieren, und zwar durch Aufhebung der Blockierung der blockierten Isocyanatfunktionalität, die dann mit verfügbaren Carbonsäuregruppen an der Polymerkette in Reaktion tritt. Diese weitere Polymerisation auf dem Draht ergibt ein höhermolekulares Polyamid-imid mit erwünschten Eigenschaften des Magnetspulendrahts. Die Polymerbildungsreaktion ist in der folgenden Gleichung I und die Blockierungs- und Endblockierungsreaktion ist in der folgenden Gleichung II gezeigt.



dabei bedeuten R, X und Y insbesondere:

R = aromatischer, aliphatischer oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest

X = Ganzzahl von mehr als 1, deren Grösse von den Reaktionsbedingungen abhängt

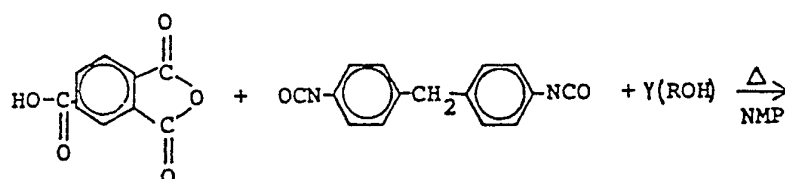
Y = 1 bis 15% der gesamten NCO-Äquivalente

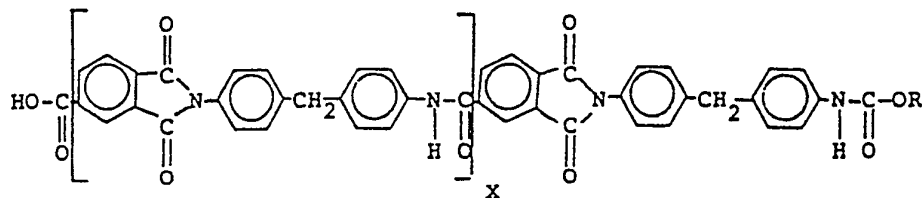
Durch die Reaktion werden verhältnismässig niedermolekulare Polymere gebildet, die nach dem Aufbringen auf den Draht und während der Aushärtung entblockiert und weiter zu einem höheren Molekulargewicht polymerisiert werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Syntheseverfahren zur Herstellung eines solchen Lacks, wie es im Anspruch 7 und in den dazu abhängigen Ansprüchen 8 bis 11 definiert ist.

Schliesslich betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemässen Lacks zum Isolieren Beschichten eines elektrischen Leiters, insbesondere eines Magnetspulendrahts, der gegebenenfalls bereits eine andere untere Isolationsbeschichtung aufweist.

Wie bereits erwähnt, ist die grundlegende Reaktion zur Bildung von Polyamid-imid-Drahtlacken wie folgt:





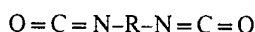
wobei R, X und Y die oben angegebene Definition besitzen.

Durch Blockierung von insbesondere 1 bis 15%, vorzugsweise 2,7 bis 3,7% der Isocyanatfunktionalität gemäss der obigen Reaktion kann ein verhältnismässig niedermolekulares Polymer hergestellt werden, was zu einem Lack mit hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität führt. Der Entblockierungsmechanismus des blockierten Isocyanats ermöglicht es aber, dass das Molekulargewicht des Polymers während der Aushärtung auf dem Draht weiter steigt, so dass das hochmolekulare Polymer erhalten wird, das für wünschenswerte Eigenschaften von Magnetspulendrähten nötig ist.

Ganz allgemein besteht das verhältnismässig niedermolekulare Reaktionsprodukt aus einem Carbonsäureanhydrid, einem Polyisocyanat und einem bis zur Monoisocyanatfunktionalität blockierten Polyisocyanat.

Die gemäss der Erfindung vorgesehenen Carbonsäureanhydridreaktionsteilnehmer sind: Trimellithsäureanhydrid, 2,6,7-Naphthalin-tricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Diphenyl-tricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Benzophenon-tricarbonsäureanhydrid, 1,3,4-Diphenyl-tricarbonsäureanhydrid, Diphenylsulfon-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, 3,4,10-Perylen-tricarbonsäureanhydrid, 3,4-Dicarboxyphenyl-3-carboxyphenyl-äther-anhydrid, Äthylen-tricarbonsäureanhydrid, 1,2,5-Naphthalen-tricarbonsäureanhydrid.

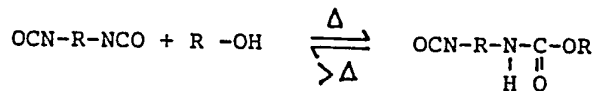
Als Isocyanatkomponente kann jedes Polyisocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel



worin R für ein organisches Radikal steht, verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,5-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 3,5-Tolylendiisocyanat, 4-Chloro-1,3-phenylendiisocyanat, 1-Methoxy-2,4-phenylendiisocyanat, 1-Methyl-3,5-diäthyl-2,6-phenylendiisocyanat, 1,3,5-Triäthyl-2,4-phenylendiisocyanat, 1-Methyl-3,5-diäthyl-2,4-phenylendiisocyanat, 1-Methyl-3,5-diäthyl-6-chloro-2,4-phenylendiisocyanat, 6-Methyl-2,4-diäthyl-5-nitro-1,3-phenylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, 4,6-Dimethyl-1,3-Xylylendiisocyanat, 1,3-Dimethyl-4,6-bis(b-isocyanatoäthyl)-benzol, 3-(a-Isocyanatoäthyl)-phenylisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Diäthoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 1,1-Bis-(4-isocyanatophenyl)cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyläther, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlorodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyldimethylmethan, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 4,4',4''-Triisocyanato-triphenylmethan, 2,4,4'-Triisocyanato-diphenyläther, 2,4,6-Triisocyanato-1-methyl-3,5-diäthylbenzol, o-Tolidin-4,4'-diisocyanat, m-Tolidin-4,4'-diisocyanat, Benzophenon-4,4'-diisocyanat, Biuret-triisocyanate, Polymethylenpolyphenylenisocyanat.

Das auf ein Monoisocyanat blockierte Polyisocyanat kann aus jedem der oben aufgeführten Polyisocyanate hergestellt werden.

Wie bereits erwähnt, verläuft der Blockierungsmechanismus wie folgt:



wobei R die oben angegebene Definition besitzt.

Die Isocyanatblockierungsreaktion ist eine übliche Reaktion, bei der das Isocyanat und ein Alkohol in einem Äquivalentverhältnis von 1:1 miteinander reagieren. Die Blockierungsreaktion verläuft bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur, das heisst also, bei einer Temperatur, die kleiner ist als die maximale Temperatur, die für die Polyamid-imid-Synthese erforderlich ist. Die Entblockierungsreaktion findet bei einer verhältnismässig hohen Temperatur statt, die vom verwendeten blockierenden Alkohol abhängt, aber die Temperatur liegt im allgemeinen über der maximalen Polyamid-imid-Synthesetemperatur. Die Folge davon ist, dass das blockierte Isocyanat während der Polyamid-imid-Synthese in blockierter Form verbleibt und die Monofunktionalität die Molekulargewichtszunahme des Polymers während der Synthese kontrolliert. Die Entblockierungsreaktion findet während der Aushärtung auf dem Draht statt und ergibt eine weitere Polymerisation des Polymers bis zu einem verhältnismässig hohen Molekulargewicht, wie es für die Eigenschaften von Magnetspulendrähten nötig ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, worin alle Prozentangaben in Gewicht ausgedrückt sind.

#### Beispiel 1

45 45,46% N-Methyl-pyrrolidon (NMP) wurden mit 11,37% Solvesso 100-Kohlenwasserstoff gemischt. Das Gemisch wurde unter Stickstoff erhitzt und gerührt, bis der Wassergehalt weniger als 0,04% betrug, was durch Karl Fischer-Aqua-Tester-Analyse bestimmt wurde. Das Gemisch wurde auf 50 °C abgekühlt, und 14,40% Trimellithsäureanhydrid (TMA) und 18,75% 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI) wurden unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde dann während 2 h auf 95 °C erhitzt und so lange auf 95 °C gehalten, bis ein Carboxylprozentatz von 10 erreicht war, was durch 50 Titration mit alkoholischer KOH gegen Phenolrot als Endpunkt bestimmt wurde. Hierauf wurden 0,50% Benzylalkohol als Blockierungsmittel zugegeben. Es entstand eine exotherme Reaktion. Die Temperatur wurde auf 105 °C steigen gelassen, bei welchem Wert sie 1 h gehalten wurde. Die Temperatur wurde dann während 2 h auf 155 °C gebracht und so lange bei 155 °C gehalten, bis eine Lackmischung einer Viskosität von Z3 bei 30 °C auf der Gardner-Holdt-Skala erreicht war. Die Probe für die Mix-Off-Viskosität wurde dadurch hergestellt, dass 89,2 Teile der synthetisierten Polymerlösung mit 4,5 Teilen NMP und 6,3 Teilen Solvesso 100-Lösungsmittel gemischt wurden, um einen geeigneten Feststoffgehalt für die Mix-Off-Viskosität von 30 bis 32% zu erreichen, die mit 1 g während 1 h auf 200 °C gemessen wurde. Das Gemisch wurde dann auf 120 °C abgekühlt, und 55 4,30% NMP, 3,22 Solvesso 100 und 2,00% n-Butylalkohol wurden zugegeben. Der erhaltene Lack besass einen Feststoffgehalt von 32,5% (1,00 g, 1 h bei 200 °C) und eine Brookfield-Viskosität von 4500 mPa·s bei 30 °C.

### Beispiel 2

Ein Polyamid-imid-Lack wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, ausser dass 39,5% NMP und 6,90% Xylol bis zu Erreichung eines Wassergehalts von 0,04% auf Rückfluss gehalten wurden und 17,26% TMA, 22,47% MDI und 2,34% Benzylalkohol auf eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 30 °C von mehr als Z6 und einen Carboxylprozentatz von 2,4 umgesetzt wurden. Die Polymerlösung wurde auf 120 °C abgekühlt und mit 5,54% NMP, 4,64% Xylol und 1,80% n-Butylalkohol verdünnt.

Der erhaltene Lack besass einen Feststoffgehalt von 43,4% (1,00 g, 1 h bei 200 °C) und eine Brookfield-Viskosität bei 30 °C von 3500 mPa·s.

### Beispiel 3

Ein Kupferdraht der Stärke 18 A.W.-Gauge wurde mit einem herkömmlichen THEIC-Polyester beschichtet, bei dem es sich um ein Kondensationspolymer aus Äthylenglycol, Trishydroxyäthylisocyanurat (THEIC) und Dimethylterephthalat handelte. Der Polyester wurde in üblicher Weise gehärtet, um eine Zunahme des Drahtdurchmessers von 66,04 µm zu erzielen. Der so beschichtete Draht wurde dann weiter mit einem in herkömmlicher Weise hergestellten Polyamid-imid-Lack mit einem Feststoffgehalt von 24,5% und einer Viskosität von 2500 mPa·s beschichtet. Der Polyamid-imid-Oberbelag wurde ebenfalls in üblicher Weise gehärtet, wobei eine Zunahme der Drahtstärke von 81,28 µm erreicht wurde.

Ein zweiter und ein dritter Draht wurden in ähnlicher Weise hergestellt, ausser dass der übliche Polyamid-imid-Oberbelag durch die Lacke von Beispiel 1 bzw. 2 ersetzt wurde. Ein Vergleich der Eigenschaften ist in der Tabelle I zu sehen.

### Beispiel 4

Ein Kupferdraht der Stärke 18 A.W.-Gauge wurde in acht Durchgängen mit einem in üblicher Weise hergestellten Polyamid-imid-Lack mit einem Feststoffgehalt von 24,5% und einer Viskosität von 2500 mPa·s beschichtet. Der Lack wurde in einem mit Gas befeuerten 6,0 m-Ofen mit einer unteren und einer oberen Erhitzungszone von 327 °C bzw. 449 °C gehärtet. Ein zweiter Draht wurde in ähnlicher Weise hergestellt, ausser dass der Lack von Beispiel 1 anstelle des in üblicher Weise hergestellten Polyamid-imid-Lacks zur Verwendung gelangte. Ein Vergleich der Eigenschaften ist in Tabelle II gezeigt.

Aus den Tabellen I und II ist ersichtlich, dass die Eigenschaften der mit Polyamid-imid gemäss der Erfindung beschichteten Drähte mit solchen vergleichbar sind, die erhalten werden, wenn ein herkömmlicher Polyamid-imid-Lack verwendet wird. Die verringerten Kosten und die Aufbringvorteile, die durch die vorliegende Erfindung erreicht werden, nämlich die Synthese eines niedermolekularen Polymers mit einem daraus resultierenden höheren Feststoffgehalt bei einer verhältnismässig niedrigen Viskosität des Lacks im Vergleich zu einem üblichen höhermolekularen Polyamid-imid-Lack mit niedrigem Molekulargewicht, sind für einen Fachmann ohne weiteres sofort erkennbar. Genaue Molekulargewichte sind schwierig zu messen. Die in NMP gemessene intrinsische Viskosität war bei einem hochmolekularen Polyamid-imid und bei den Polymeren von Beispiel 1 und 2 wie folgt: 0,50, 0,36 bzw. 0,20 dl/g. Aufgrund dieser Messungen besteht Grund zur Annahme, dass bei einem Isocyanatblockierungsbereich von ungefähr 1 bis ungefähr 15% intrinsische Viskositäten von ungefähr 0,15 bis ungefähr 0,42 erreicht würden. Weiterhin zeigten Molekulargewichtsverteilungskurven der drei obigen Polymersysteme, die durch Flüssigchromatographie (LC) erhalten wurden, die gleiche Grössenordnung der Molekulargewichte, das heisst, dass beim herkömmlichen Polyamid-imid das Molekulargewicht grösser war als beim

Produkt von Beispiel 1 und dieses grösser war als beim Produkt von Beispiel 2.

Wie oben beschrieben, wird es im allgemeinen bevorzugt, den erfindungsgemässen Lack (damit ist das Polymer in Lösung vor dem Aushärten auf einem Draht gemeint, sofern nichts anderes angegeben ist) dadurch herzustellen, dass man Isocyanate, wie z.B. MDI, mit Isocyanatblockierungsmitteln (ausreichend um ungefähr 1% bis ungefähr 15% der freien Isocyanatgruppen zu blockieren) und dann mit Carbonsäureanhydriden, wie z.B. TMA (bis zu einer Gardner-Holdt-Mix-Off-Viskosität bei einem Feststoffgehalt von 30 bis 32% und bei 30 °C von Z1 bis Z5), umsetzt. Andere Reaktionsschemata, die zur Erzielung des gleichen Ergebnisses (das heisst Polyamid-imid-Lacke mit niedrigem Molekulargewicht, hohem Feststoffgehalt und niedriger Viskosität) verwendet werden können, bestehen darin, dass das MDI zuerst mit dem blockierenden Alkohol umgesetzt wird, dann das TMA zugesetzt wird und hierauf das Polymer bis zum gewünschten Mix-Off-Viskositätsbereich gemäss der Erläuterung von Beispiel 1 synthetisiert und schliesslich das Gemisch abgekühlt und wie in Beispiel 5 mit Lösungsmittel und Verdünnungsmittel verschnitten wird oder darin, dass das MDI mit dem TMA bis zum gewünschten Molekulargewicht (gemessen durch Gardner-Holdt-Mix-Off-Viskosität bei 30 °C) umgesetzt wird, wobei freie Isocyanatgruppen immer noch verfügbar sind, und hierauf ausreichend Blockierungsmittel zur Blockierung der verbliebenen Isocyanatgruppen zwecks Abbruch der Molekulargewichtszunahme zugegeben wird und schliesslich das Gemisch gemäss der Vorschrift von Beispiel 6 mit Lösungsmittel und Verdünnungsmittel verschnitten wird.

### Beispiel 5

45,46% NMP wurden mit 11,37% Solvesso 100-Kohlenwasserstoff gemischt. Das Gemisch wurde unter Stickstoff auf Rückfluss erhitzt und gerührt, bis der Wassergehalt weniger als 0,04% betrug, und auf 100 °C abgekühlt. 0,50% Benzylalkohol und 18,75% MDI wurden dann eingemischt. Das Gemisch wurde 1 h auf 100 °C gehalten und dann auf 50 °C abgekühlt. 14,40% TMA wurden dann zugegeben, und das Gemisch wurde während 6 h auf 165 °C erhitzt, bis eine Gardner-Holdt-Mix-Off-Viskosität des Lacks (wie in Beispiel 1 beschrieben) von Z3 erhalten war. Das Gemisch wurde dann auf 120 °C abgekühlt, worauf dann 4,30% NMP, 3,22% Solvesso 100 und 2,00% n-Butylalkohol zugegeben wurden. Der erhaltene Lack besass einen Feststoffgehalt von 33,8% (1,00 g, 1 h bei 200 °C) und eine Brookfield-Viskosität von 5700 mPa·s bei 30 °C.

### Beispiel 6

44,81% NMP wurden mit 11,21% Solvesso 100-Kohlenwasserstoff gemischt. Das Gemisch wurde wie in Beispiel 1 auf Rückfluss erhitzt und unter Stickstoff gerührt, bis der Wassergehalt weniger als 0,04% betrug und schliesslich auf 50 °C abgekühlt. 14,20% TMA und 18,48% MDI wurden dann eingemischt. Das Gemisch wurde hierauf während eines Zeitraums von 5 h auf 155 °C erhitzt und auf 155 bis 160 °C gehalten, bis eine Gardner-Holdt-Mix-Off-Viskosität (wie in Beispiel 1 erläutert) von Z3  $\frac{1}{2}$  erreicht war. Ein Gemisch aus 4,11% NMP, 5,14% Solvesso 100 und 2,05% Benzylalkohol wurde dann zugegeben, worauf das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Der erhaltene Lack besass einen Feststoffgehalt von 32,6% (1,00 g, 1 h bei 200 °C) und eine Brookfield-Viskosität von 5600 mPa·s bei 30 °C.

Die Temperatur, bei der die Alkoholblockierung aufgehoben wird, richtet sich nach dem verwendeten Alkohol. Es ist äusserst vorteilhaft, als Blockierungsmittel einen Alkohol zu verwenden, der nicht bei Temperaturen unterhalb der maxi-

malen Polymersynthesetemperatur von ungefähr 160 °C entblockiert, der aber leicht während der Verdampfung des Lösungsmittels bei der Aushärtung entblockiert. Butylalkohol, Cyclohexylalkohol und Benzylalkohol haben sich als besonders geeignet erwiesen. Benzylalkohol wird besonders bevorzugt, und zwar wegen seines Siedepunkts von 205 °C, der über der maximalen Polyamid-imid-Synthesetemperatur von 160 °C und in der Nähe des Siedepunkts des Lacklösungsmittels NMP, der 202 °C beträgt, liegt. Es sollte auch hervorgehoben werden, dass zwar die bevorzugten Blockierungsmittel die oben beschriebenen Alkohole sind, dass aber alle zweckmässigen Blockierungsmittel verwendet werden können, die sich in ähnlicher Weise verhalten, wie z.B. Caprolactam.

Die erfindungsgemässen Lacke können auf jedem elektrischen Leiter verwendet werden, sie werden aber vorzugsweise auf Drähten und insbesondere auf Magnetspulendrähten verwendet.

Die Drähte bestehen im allgemeinen aus Kupfer oder Aluminium. Drähte im Bereich von 4 AWG bis 42 AWG (American Wire Gauge) Durchmesser können beschichtet werden, wobei Drähte mit 18 AWG die am häufigsten beschichteten Drähte sind. Die Drahtbeläge können Stärken von 5,0 bis 127 µm betragen. Vorzugsweise werden Belagstärken von ungefähr 81,28 µm auf einem Draht von 18 AWG in 6 Aufträgen gleicher Stärke hergestellt, wobei zwischen den Aufträgen gehärtet wird. Die Beläge können als einzige Isolationsbeläge oder als Teil eines mehrschichtigen Systems in Kombination mit anderen üblichen Polymerisolationen verwendet werden, wie z.B. mit Polyestern, Polyurethanen, Polyvinylformal, Polyimiden und Kombinationen daraus. Die erfindungsgemässen Polymerbeläge können auch Gleitmittel enthalten, und zwar aussen auf dem Belag und/oder innen im Belag. Hierzu wird insbesondere auf die US-Patentanmeldungen mit den Nummern 312 582 und 312 215 vom 19. Oktober 1981 und mit der Nummer 310 681 vom 13. Oktober 1981 verwiesen. In einem mehrschichtigen System macht das Polyamid-imid vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 30% des gesamten Belaggewichts aus.

Die gemäss der Erfindung hergestellten Lacke können durch herkömmliche Massnahmen, wie z.B. mit Hilfe von Beschichtungsdüsen, Rollen oder Filzapplikatoren, aufgebracht werden, wobei die Viskosität dann jeweils entsprechend eingestellt wird. Die Einstellung der Viskosität kann durch Verdünnung mit entsprechenden Lacklösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln für das jeweilige Beschichtungsverfahren erfolgen, wobei dann aber der erfindungsgemässe Lack nach wie vor bei einer gegebenen Viskosität einen hohen Feststoffgehalt aufweist. Als Lacklösungsmittel können alle herkömmlicherweise verwendeten, verhältnismässig inerten polaren Lösungsmittel verwendet werden, wie z.B. N-Methyl-pyrrolidon, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthylformamid und N,N-Diäthylacetamid. Weiterhin können herkömmliche Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel verwendet werden, wie z.B. Xylol, Solvesso 100 (Exxon) oder D59-Kohlenwasserstoff (Drake Petroleum Co.).

Für die Wärmebehandlung des beschichteten Magnetspulendrahts können herkömmliche Aushärtungsöfen verwendet werden. Zum Trocknen und Aushärten werden vorzugsweise Ofeneintrittstemperaturen in der Grössenordnung von ungefähr 260 bis 371 °C, vorzugsweise ungefähr 304 °C, und Ofenaustrittstemperaturen von ungefähr 427 bis 593 °C, vorzugsweise ungefähr 482 °C, verwendet.

Die Erfindung wurde anhand der Isolation von Magnetspulendrähten beschrieben. Die Erfindung umfasst aber auch die Verwendung des erfindungsgemässen Materials als freistehender Film, beispielsweise für solche Anwendungen wie Phasenisolierung, Spulenumhüllung usw., und als Lack für andere Anwendung als Magnetspulendrahtisolation.

Wie bereits erwähnt, ergeben sich nicht nur Kosteneinsparungsvorteile, wenn die erfindungsgemässen Lacke verwendet werden, sondern es findet auch ein grösserer Teil der Polymerbildung auf dem Magnetspulendraht statt, als es im Reaktionsbehälter der Fall ist, was im Gegensatz zu den in herkömmlicher Weise hergestellten Polyamid-imid-Lacken steht. Dies ergibt nicht nur ein besseres Produkt wegen der besseren Kontrolle der Reaktion während der Synthese (weniger Neigung zur Gelbildung), sondern ergibt auch eine glattere Entfernung des Lösungsmittels (und Verdünnungsmittels) während des Trocknens und Aushärtens des Lacks, da weniger Neigung besteht, dass Lösungsmittel festgehalten wird. Das Ergebnis sind glattere Beläge mit geringerer Neigung zur Blasen- oder Perlenbildung. Durch die Verwendung von weniger Lösungsmittel je Auftrag aufgrund des höheren Feststoffgehalts bei niedriger Viskosität muss weniger Lösungsmittel entfernt werden, weshalb weniger Umweltverschmutzungseffekte auftreten.

Tabelle I

	Standard-AI-Oberbelag, 24,5% Feststoffe 2500 mPa·s	Oberbelag v. Beispiel 1, 32,5% Feststoffe 4500 mPa·s	Oberbelag v. Beispiel 2, 43,4% Feststoffe 3500 mPa·s
Drahtbeschichtungsgeschwindigkeit, m/min	17,0	17,0	17,0
Glattheit	gut	gut	gut
Zunahme der Drahtstärke	81,28 µm	81,28 µm	81,28 µm
Flexibilität	3X	3X	3X
Knick und Dorn	3X	3X	3X
Wärmeschock	passiert	passiert	passiert
20% + 3X 250 °C	passiert	passiert	passiert
Modifiziertes einseitiges Kratzen Nr. 28	passiert	passiert	passiert
Thermoplastisches Fliessen, °C	380° +	380° +	380° +

Tabelle II

	Standard-AI-Oberbelag, 24,5% Feststoffe 2500 mPa·s	Oberbelag von Beispiel 1, 32,5% Feststoffe 4500 mPa·s
Drahtgeschwindigkeit m/min	17,0	17,0
Glattheit	gut	gut
Verlustfaktor bei 240 °C	22,0	14,0
Zunahme der Drahtstärke	3,2 µm	3,3 µm
Flexibilität 25% + 3X	OK	OK
Dielektrische Festigkeit, V/µm	161	146
Thermoplastisches Fliessen, °C	345°	364°
Wärmeschock 20% + 3X 250 °C	OK	OK
Seitliches Kratzen, g/µm	16,85	16,65