



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 348 504**

(51) Int. Cl.:

C08G 59/62 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

H01F 1/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07702774 .6**

(96) Fecha de presentación : **16.01.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1996642**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2008**

(54) Título: **Composición de barniz, en particular protector contra la corrosión para imanes permanentes a base de elementos de las tierras raras.**

(30) Prioridad: **21.03.2006 DE 10 2006 012 839**

(73) Titular/es: **Vacuumschmelze GmbH & Co. KG.
Gruner Weg 37
63450 Hanau, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2010

(72) Inventor/es: **Zapf, Lothar**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2010

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 348 504 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

COMPOSICIÓN DE BARNIZ, EN PARTICULAR BARNIZ PROTECTOR CONTRA LA CORROSIÓN PARA IMANES PERMANENTES A BASE DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS

Memoria descriptiva

5

El presente invento se refiere a una composición de barniz, en particular a un barniz protector contra la corrosión para imanes permanentes a base de elementos de las tierras raras, que está constituido sobre la base de una mezcla de resinas epoxídicas, de un agente acelerador del endurecimiento, de un agente mediador de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano, así como de un disolvente.

Los imanes y los sistemas magnéticos, en particular los que contienen imanes de NdFeB, deben por lo general ser protegidos contra la corrosión. Esto necesita un correspondiente revestimiento, p.ej. un barnizado.

En la estructura de sistemas magnéticos, los imanes son unidos entre ellos y/o con otras piezas de trabajo, tales como p.ej. piezas de retorno magnético (culatas) de acero u otras piezas de trabajo magnéticas blandas, mediante una técnica de pegamiento. En tal caso se solicita de la unión por pegamiento que ella tenga una alta resistencia mecánica, preferiblemente $\geq 10 \text{ N/mm}^2$, en unión con una alta estabilidad térmica. Así, p.ej. en el caso de aplicaciones en motores aparecen unas temperaturas hasta de 180°C y actúan unos altos campos opuestos sobre los imanes. El pegamiento debe de resistirse a estas condiciones.

En el caso de los denominados sistemas magnéticos segmentados, que se componen de varios imanes individuales, el sistema es fijado y retenido por pegamiento. La película endurecida de pegamento tiene además de esto la función de aislar recíprocamente de la electricidad a los imanes individuales. Un buen aislamiento eléctrico es necesario, puesto que tales sistemas se emplean en máquinas grandes que trabajan con electricidad, tales como p.ej. motores de barcos, generadores eólicos, etc. y el aislamiento eléctrico de los imanes individuales impide la aparición de altas corrientes parásitas y por consiguiente el calentamiento excesivo del motor.

En el caso de la producción de sistemas magnéticos se procede usualmente pegando los imanes con ayuda de pegamentos líquidos de alto rendimiento, tales como p.ej. resinas epoxídicas, acrilatos, etc. A continuación, los sistemas magnéticos son revestidos con una protección contra la corrosión, con el fin de proteger a estos sistemas con respecto del medio ambiente y de las influencias químicas. Por regla general se usa para esto un barniz de curado en horno, pero con frecuencia aparece el

problema de que en la región de la rendija de pegamiento aparecen sitios con falta de barniz, que son provocados por las burbujas de gas o respectivamente de aire, que están encerradas.

Este problema se puede evitar mediante el recurso de que la protección contra
5 la corrosión se aplica antes del pegamiento, lo cual sin embargo trae consigo la desventaja de la etapa de fabricación adicional para cada imán individual.

El documento de patente de los EE.UU. US- 3.474.073 describe unas composiciones de barniz usadas como barniz protector contra la corrosión para imanes, constituido sobre la base de una mezcla de resinas epoxídicas, de un agente
10 acelerador del endurecimiento, de un agente mediador de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano, y de un disolvente, conteniendo la mezcla de resinas epoxídicas una resina epoxídica con un índice de epóxido de 2,4 a 1,8 eq/kg, una resina epoxídica con un índice de epóxido de 6,3 eq/kg, el epoxi-ciclohexil-etil-metoxi-silano y un disolvente.

15 Se intentó llevar a cabo la producción de la protección contra la corrosión así como el pegamiento de los imanes en una única etapa de procedimiento. En tal caso se comprobó, sin embargo, que los barnices allí señalados no siempre pueden cumplir completamente los requisitos establecidos para algunos sistemas. Así, por ejemplo, en el caso de la utilización de barnices clásicos sobre la base de resinas fenólicas, que
20 adicionalmente contienen materiales de carga, tales como p.ej. aluminio o zinc, o pigmentos protectores contra la corrosión, no se alcanzan las necesarias propiedades de aislamiento para sistemas segmentados. A esto se añade el hecho de que en el caso de tales sistemas con largos períodos de envejecimiento a alta temperatura se llega a fragilizaciones. En el caso de barnices clásicos de resinas epoxídicas se
25 encontró que no es suficiente la resistencia mecánica de pegamiento en el caso de altas temperaturas.

Es por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición un barnizado que no presente las desventajas arriba descritas.

Una misión adicional del presente invento consiste en poner a disposición un
30 procedimiento que permita producir sistemas magnéticos con una suficiente resistencia mecánica de pegamiento, buenas propiedades de aislamiento, una buena estabilidad frente a altas temperaturas y una excelente adhesión del barnizado, en el que los procesos de barnizado y de protección contra la corrosión se llevan a cabo en una sola etapa de procedimiento.

Sorprendentemente, en la búsqueda de un barniz eficaz para el pegamiento y la protección al mismo tiempo de piezas magnéticas se encontró que una composición de barniz constituida sobre la base de una mezcla de resinas epoxídicas, de un agente acelerador del endurecimiento, de un agente mediador de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano y de un disolvente, cumple los elevados requisitos establecidos a un barniz protector contra la corrosión para imanes permanentes a base de elementos de las tierras raras. Una condición previa para esto es que la mezcla de resinas epoxídicas ha de comprender de 1 a 95 % en peso de por lo menos una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido hasta de como máximo 2 eq/kg, 5 de 1 a 50 % en peso de por lo menos una resina epoxídica multifuncional sólida con un índice de epóxido > 4 eq/kg y de 5 bis 40 % en peso de una novolaca fenólica y/o cresólica con un punto de fusión > 30°C.

Junto a esta mezcla especial de resinas epoxídicas, el barniz protector contra la corrosión contiene un agente acelerador del endurecimiento, empleándose de 15 manera preferente aminas terciarias o derivados de imidazol. Un preferido agente acelerador del endurecimiento es por ejemplo el 2-etil-4-metil-imidazol. Con el fin de garantizar la deseada adhesión excelente del barnizado sobre el material para imanes permanentes, la composición de barniz contiene, además de esto, un agente mediador de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano. Se han manifestado 20 como especialmente ventajosos en tal caso el γ -glicidiloxi-propil-trimetoxi-silano o el β -(3,4-epoxi-ciclohexil)-etil-trimetoxi-silano. Usualmente, los agentes mediadores de adhesión se emplean en una proporción comprendida entre 0,1 y 5 % en peso, de manera preferida entre 1 y 3 % en peso, referida a la mezcla sólida de resinas.

El disolvente para el barniz no debe cumplir ningún requisito especial, y por lo 25 tanto se pueden emplear hidrocarburos, éteres, ésteres, éteres glicólicos, alcoholes, cetonas de tipos alifáticos y aromáticos y/o sus mezclas. El barnizado de las piezas componentes, propiamente dicho, se efectúa de una manera convencional mediante extensión con brocha, inmersión, proyección, centrifugación, vertimiento u otros procedimientos, empleándose preferiblemente el proceso de proyección tanto según el 30 procedimiento de paso como también según el procedimiento de material a granel a causa de la geometría de las piezas que se han de barnizar. Por este motivo, es conveniente que la proporción de materiales sólidos del barniz no sea demasiado alta y ascienda como máximo a 50 % en peso, y de manera preferida esté situada entre 10 y 20 % en peso.

En el caso de una ventajosa forma de realización de la composición de barniz conforme al invento, la mezcla de resinas epoxídicas contiene 1 - 80 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido de 1 - 2 eq/kg.

Una forma de realización especialmente ventajosa de la composición de barniz 5 contiene 40 – 60 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido de < 1 eq/kg, 20 – 40 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido de 1 – 2 eq/kg, 10 - 40 % en peso de una resina epoxídica multifuncional sólida con el índice de epóxido de > 4 eq/kg y 10 – 20 % en peso de una novolaca fenólica y/o cresólica. En tal caso las resinas epoxídicas sólidas con un índice de 10 epóxido hasta de como máximo 2 eq/kg, son de manera preferida unas resinas epoxídicas sobre la base de bisfenol-A y/o bisfenol-B.

En el caso de otras ventajosas composiciones de barnices, la resina epoxídica multifuncional con un índice de epóxido > 4 eq/kg se selecciona entre el conjunto que comprende novolacas epoxi-fenólicas, novolacas epoxi-cresólicas y cianurato de 15 triglicidilo y/o sus mezclas.

Con el fin de mejorar las propiedades de la composición de barniz como protección contra la corrosión, es ventajoso que la composición de barniz contenga pigmentos protectores contra la corrosión, tales como p.ej. fosfato de zinc, cromato de zinc y/o hidroxi-fosfito de zinc.

Una optimización adicional de la composición de barniz se puede conseguir mediante el recurso de que se emplean en la composición de barniz ciertos aditivos adicionales, tales como p.ej. colorantes solubles, agentes de igualación y antiespumantes, materiales de carga no metálicos, tales como p.ej. cuarzo, mica y talco, pigmentos cromáticos dispersables tales como p.ej. negro de carbono y rutilo, 25 así como agentes auxiliares del dispersamiento y/o aditivos reológicos y/o sustancias auxiliares contra la sedimentación, tales como p.ej. bentonitas o Aerosiles.

El barniz conforme al invento es especialmente apropiado para su empleo en el caso de un procedimiento para la producción de sistemas magnéticos, que comprende las etapas de revestir a por lo menos un imán con el mencionado barniz protector 30 contra la corrosión, secar la capa de barniz, ensamblar las piezas de trabajo revestidas con el barniz y fijar el sistema magnético obtenido de esta manera en un horno de curado. Al contrario que la técnica convencional, en este caso el pegamiento del imán es combinado con la protección contra la corrosión y tanto la protección contra la corrosión como el pegamiento del imán se endurecen conjuntamente en el horno de 35 curado.

De esta manera se consigue producir unos sistemas magnéticos que tienen una resistencia mínima a la compresión de $> 10 \text{ N/mm}^2$ y una estabilidad térmica permanente de 150°C . El espesor de capa de la capa de barniz está situado preferiblemente entre 10 y 50 μm . Las resistencias a la compresión del pegamiento de los imanes llegan a la temperatura ambiente a más de 25 N/mm^2 , e incluso a 130°C son siempre todavía mayores que 5 N/mm^2 .

A continuación se explica el invento detalladamente con ayuda de Ejemplos.

Ejemplo 1 (Producción de la solución de barniz)

- 10 25 g de una resina sólida de bisfenol-A con un índice de epóxido de 0,3 eq/kg, 10 g de una resina de bisfenol-A con un índice de epóxido de 1,5 eq/kg, 8 g de una novolaca epoxi-fenólica con un índice de epóxido de 5,6 eq/kg así como 7 g de una novolaca cresólica con un punto de fusión de 120°C se disuelven en 200 g de una mezcla de disolventes a base de tres partes de metil-etyl-cetona y una parte de etanol.
- 15 A esta solución se le añaden 0,25 g de 2-etyl-4-metil-imidazol y 0,5 g de γ -glicidiloxi-propil-trimetoxi-silano. La solución de barniz transparente, así obtenida, es empleada para los demás Ejemplos de aplicación.

Ejemplo 2 (Producción de los sistemas magnéticos)

- 20 El barniz producido en el Ejemplo 1 se proyectó con una pistola proyectora sobre unos paralelepípedos de imanes permanentes a base de una aleación de neodimio, hierro y boro. Los paralelepípedos de imanes, que tenían unas dimensiones de $50 \times 12 \times 5 \text{ mm}$, fueron a continuación secados a 50°C durante 30 minutos. El espesor de capa del barniz después de la desecación era de aproximadamente 15 a 25 μm . En cada caso ocho de los paralelepípedos de imanes se fijaron con ayuda de un dispositivo de sujeción a un bloque, siendo la superficie de contacto de $50 \times 12 \text{ mm}$. El sistema magnético así producido fue endurecido en un horno de aire circulante durante 3 horas a 150°C .

- 30 Los bloques de imanes más duros fueron a continuación sometidos a un ensayo de paso de corriente eléctrica, en el que el bloque pegado fue liberado de barniz en una cara por esmerilado, y cargado con una tensión eléctrica de 30 voltios con ayuda de una fuente de corriente continua. De esta manera se pudo comprobar que todos los pegamientos muestran un sobresaliente efecto aislante y no permiten ningún paso de corriente eléctrica.

Ejemplo 3 (Ensayo en autoclave)

Cinco de los bloques de imanes producidos según el Ejemplo 2 fueron sometidos a un ensayo de corrosión por un ensayo en autoclave a 130°C con una humedad relativa del aire de 100 % y a una presión de 2,7 bares. Incluso después de 5 un período de tiempo de ensayo de siete días (168 horas) no se descubrió ninguna traza de corrosión y tampoco se pudo observar ninguna exfoliación de capas.

Ejemplo 4 (Ensayo de pulverización de niebla salina)

Cinco de los bloques de imanes producidos según el Ejemplo 2 fueron 10 sometidos a un ensayo de pulverización de niebla salina de acuerdo con la norma DIN 50021. Ni siquiera después de un periodo de tiempo de ensayo de 240 horas se podía reconocer ningún fenómeno de corrosión en los bloques de imanes.

Ejemplo 5 (Ensayo con un gas dañino)

15 Cinco bloques de imanes, que se habían producido de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, se sometieron a un ensayo con un gas dañino de manera correspondiente a la norma DIN 50018. Después de 21 ciclos de ensayo no se pudo comprobar ningún ataque corrosivo ni sobre el barniz ni sobre el material de los imanes.

20

Ejemplo 6 (Estabilidad térmica del barniz)

El barniz producido según el Ejemplo 1 fue sometido en el estado endurecido a un análisis termogravimétrico con una velocidad de calentamiento de 5° K/min. Como resultado se comprobó un punto de descomposición de 410°C, lo cual significa que el 25 barniz se puede emplear para todas las aplicaciones a altas temperaturas en el caso de imanes de NdFeB. El límite superior para aplicaciones a altas temperaturas para el material de trabajo propiamente dicho está situado en como máximo 210°C, puesto que por encima de esta temperatura se debe contar con la aparición de pérdidas irreversibles de calor.

30

Ejemplo 7 (Resistencia mecánica de pegamiento)

Una placa de imán producida según el procedimiento del Ejemplo 2, se sometió a un ensayo de cizalladura por compresión. En el caso del ensayo realizado, el material magnético se rompió a 15.000 N mientras que el pegamiento propiamente 35 dicho no fue perjudicado.

Ejemplo 8 (Ensayo de cizalladura por compresión)

- Con un barniz adhesivo producido según el Ejemplo 1 se llevaron a cabo, apoyándose en la norma DIN 54451, ensayos de cizalladura por compresión. En tal caso resultaron para los pegamientos de un imán con otro imán a la temperatura ambiente una resistencia a la cizalladura por compresión de 25 N/mm^2 . Incluso a 130°C la resistencia a la cizalladura por compresión estaba situada siempre todavía por encima de 5 N/mm^2 .

REIVINDICACIONES

1. Composición de barniz usada como barniz protector contra la corrosión para imanes permanentes a base de elementos de las tierras raras, constituida sobre la base de una mezcla de resinas epoxídicas, de un agente acelerador de endurecimiento, de un agente mediador de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano, y de un disolvente, comprendiendo la mezcla de resinas epoxídicas:
 - a) de 1 a 95 % en peso de por lo menos una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido hasta de como máximo 2 eq/kg,
 - b) de 1 a 50 % en peso de por lo menos una resina epoxídica multifuncional sólida con un índice de epóxido > 4 eq/kg y
 - c) de 5 a 40 % en peso de una novolaca fenólica y/o cresólica con un punto de fusión > 30°C, preferiblemente > 100°C.
2. Composición de barniz de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la mezcla de resinas epoxídicas de 1 a 80 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido < 1 eq/kg y de 1 a 80 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido de 1 a 2 eq/kg.
3. Composición de barniz de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, comprendiendo la mezcla de resinas epoxídicas
 - a) de 40 a 60 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido < 1 eq/kg;
 - b) de 20 a 40 % en peso de una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido de 1 a 2 eq/kg;
 - c) de 10 a 40 % en peso de una resina epoxídica multifuncional sólida con un índice de epóxido de > 4 eq/kg y
 - d) de 10 a 20 % en peso de una novolaca fenólica y/o cresólica.
4. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, realizándose que la por lo menos una resina epoxídica sólida con un índice de epóxido hasta de como máximo 2 eq/kg es una resina epoxídica sobre la base de bisfenol-A y/o bisfenol-F.
5. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, realizándose que la por lo menos una resina epoxídica multifuncional con un índice de epóxido > 4 se escoge entre el conjunto que comprende novolacas epoxi-fenólicas, novolacas epoxi-cresólicas, isocianurato de triglicidilo y/o sus mezclas.

6. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, realizándose que el agente acelerador del endurecimiento comprende aminas terciarias y/o derivados de imidazol, preferiblemente 2-etil-4-metil-imidazol.

7. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
5 hasta 6, realizándose que la proporción de agentes mediadores de adhesión con funciones epoxi sobre la base de un silano es de 0,1 a 5 % en peso, de manera preferida de 1 a 3 % en peso, referida a la mezcla de resinas sólidas.

8. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
hasta 7, realizándose que el agente mediador de adhesión con funciones epoxi se
10 escoge entre el conjunto que comprende γ -glicidiloxi-propil-trimetoxi-silano y β -(3,4-epoxi-ciclohexil)-etil-trimetoxi-silano.

9. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
hasta 8, comprendiendo el disolvente hidrocarburos, éteres, ésteres, éteres glicólicos,
alcoholes, cetonas, de tipos alifáticos y aromáticos, y sus mezclas
15

10. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
hasta 9, realizándose que la proporción de materiales sólidos de la composición de
barniz es de 1 hasta 50 % en peso, de manera preferida de 10 a 20 % en peso.

11. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
hasta 10, comprendiendo la composición de barniz adicionalmente pigmentos
20 protectores contra la corrosión, tales como p.ej. fosfato de zinc, cromato de zinc e hidroxi-fosfito de zinc.

12. Composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1
hasta 10, realizándose que la composición de barniz contiene aditivos adicionales,
tales como p.ej. colorantes solubles, agentes de igualación y antiespumantes,
25 materiales de carga no metálicos, tales como p.ej. polvo fino de cuarzo, mica y talco,
pigmentos cromáticos dispersables, tales como p.ej. negro de carbono y rutilo, agentes auxiliares del dispersamiento y/o aditivos reológicos y sustancias auxiliares contra la sedimentación, tales como p.ej. bentonitas o Aerosiles.

13. Procedimiento para la producción de sistemas magnéticos, que
30 comprende las etapas de

- a) revestir por lo menos un imán con un barniz protector contra la corrosión
- b) secar la capa de barniz,
- c) ensamblar el imán revestido con un barniz con otro imán revestido adicional o con otras piezas de trabajo para formar un sistema magnético,
- 35 d) fijar el sistema magnético en un horno de curado,

- 10 -

empleándose como barniz protector contra la corrosión una composición de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12.

14. Sistema magnético producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, realizándose que el sistema magnético tiene una resistencia a la compresión mínima de 10 N/mm^2 , una estabilidad térmica permanente de 150°C y la capa de barniz tiene un espesor de capa comprendido entre 10 y 50 μm , y es aislante de la electricidad.