



307233

307233

MEMORIA DESCRIPTIVA.

PATENTE DE INVENCION/

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION.  
"DE COMPOSICIONES POLIMERAS".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New-York),  
1, River-Road.

NACIONALIDAD : NORTEAMERICANA.

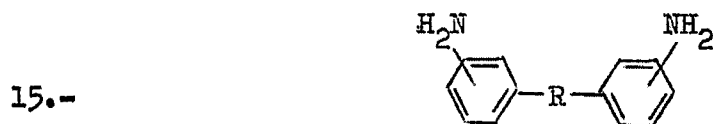
(P. 2.148, A-R).  
(Docket 15D-3276).



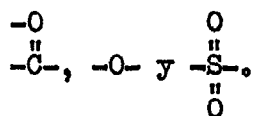
170!

307933

Este invento se refiere a polímeros sintéticos, a su preparación y al uso de estas composiciones como aislamiento eléctrico, especialmente como dieléctrico o aislamiento sobre dispositivos eléctricos, por ejemplo, condensadores, motores, generadores y conductores. Más particularmente, este invento se refiere a resinas sintéticas que son el producto de la reacción de anhídridos carbonildiftálicos y diaminas, a su fabricación y a su uso en el aislamiento eléctrico. Las composiciones de resina sintética de este invento comprenden más específicamente el producto de la reacción de, al menos, un anhídrido carbonildiftálico y, al menos, una diamina tal como alcoholendiaminas de C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina y diaminas que tengan la fórmula



donde R es un radical divalente tal como alcoholeno en C<sub>1-3</sub>,



20.- Las resinas sintéticas preparadas por la reacción de dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos con diaminas son resinas sintéticas valiosas que han sido preparadas a partir de diversos dianhídridos de ácido tetracarboxílico y diversas diaminas. El dianhídrido más ampliamente usado ha sido el

25.- dianhídrido piromelítico. Con preferencia, la reacción se

-3 A 7 0 3 3

17 DIC. 196



- lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte para los reactivos y para la amida de ácido polímera. El producto inicial de estos reaccionantes es la apertura de los dos anillos del anhídrido y la adición de un grupo de la amina
- 30.- a cada grupo del anhídrido con la formación de un ácido de amida polímero que, al seguir calentando, pierde agua para cerrar el anillo entre el grupo amida del polímero y los grupos carboxilo adyacentes para producir una amida polímera. Si esta última reacción avanza demasiado, el polímero
- 35.- precipita de la mezcla de reacción y, en general, se hace demasiado insoluble y la temperatura requerida para darle forma resulta demasiado alta para permitir su paso. A causa de esta última reacción, se ha visto que es necesario, hasta este momento, hacer reaccionar el dianhídrido de ácido tetra-
- 40.- tracarboxílico con la diamina para obtener la amida de ácido polímera inicial a temperaturas no mayores de 60°C. Esta amida de ácido polímera permanece soluble en el disolvente de la reacción lo que permite usarla como solución de recubrimiento o bien el polímero puede ser aislado por precipitación o evaporación del disolvente para recuperar la resina fusible, aun soluble. Después de darle forma al polímero o de recubrir con él un substrato, el polímero es fácilmente
- 45.- convertido en la forma poliamida por medios térmicos o químicos para dar productos que tienen excelente resistencia
- 50.- a los disolventes y resistencia al flujo a temperaturas elevadas.

Un factor que ha impedido el uso extendido de estos materiales polímeros ha sido el hecho de que tenían que usarse disolventes muy caros, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona y N,N-dimetilacetamida, a fin de llevar a cabo la

55.-



reacción y también para dar soluciones que permitieran la aplicación del polímero a diversas superficies. Como estos disolventes se pierden o se recuperan solamente a costa de gastos considerables, el elevado costo del producto final, debido al del disolvente y al precio elevado del dianhidrido, ha restringido el uso de estos materiales a aplicaciones que precisan de sus propiedades únicas. De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado ahora que los anhídridos carbónildiftálicos que, en lo que sepamos, no han sido usados con anterioridad para hacer productos polímeros con diaminas, tienen la propiedad única de que reaccionan con ciertas diaminas en disolventes baratos y fácilmente asequibles. Además, esta reacción puede llevarse a cabo incluso a temperaturas elevadas para dar productos resinosos solubles con extrema rapidez sin peligro de que la reacción llegue a la fase de la poliamida insoluble.

Los disolventes que se han visto son extremadamente útiles en el presente invento son fenol, los diversos cresoles, por ejemplo, ortocresol, metacresol y paracresol, los diversos xilenoles, por ejemplo, 2,3-xilenol, 2,4-xilenol, 2,5-xilenol, 2,6-xilenol, 3,4-xilenol, 3,5-xilenol, etc., y los derivados halogenados de los mismos, por ejemplo, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-halofenoles, los mono-, di-, tri-, y tetra-halocresoles y los mono-, di-, y tri-haloxilenoles, en los que el halógeno es cloro, bromo o yodo. De los fenoles halogenados, se prefieren los clorofenoles, clorocresoles y cloroxilenoles, en general en la forma del derivado monoclorado, especial el orto-clorofenol, que es líquido a la temperatura ambiente. Sin embargo, como el disolvente se evapora finalmente en el uso y como quiera que los fenoles halogenados son más



307233 17 D10

caros que los fenoles no halogenados, se prefiere usar los fenoles no halogenados, por ejemplo, el fenol, los cresoles y los xilenoles.

- Como algunos de estos fenoles son sólidos a la temperatura ambiente, y por consiguiente harían que las soluciones del polímero se solidificaran al enfriarse a la temperatura ambiente, podría pensarse que tales fenoles no serían de utilidad como disolventes. Sin embargo, se ha visto que, bastante sorprendentemente, estos fenoles pueden diluirse con diversos líquidos que, por sí mismos, no son disolventes para el polímero, pero que mantendrán al fenol en estado líquido a la temperatura ambiente sin destruir el poder disolvente del fenol. La única cosa que se necesita para tal diluyente es que sea miscible con el fenol para formar soluciones líquidas cuando se use en cantidades secundarias de modo que no destruya el poder disolvente del fenol, que no sea reactivo para los reaccionantes que forman el polímero y que tenga un punto de ebullición suficientemente alto para que no destile de la mezcla de reacción mientras ésta alcanza la deseada temperatura de formación del polímero. Diluyentes adecuados son los diversos hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, el tolueno, los diversos xilenos, los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos aromáticos hidrogenados obtenidos del petróleo. Tales diluyentes pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 20-25% en peso de los fenoles especificados. De acuerdo con el presente invento, se ha visto que el uso de tales diluyentes es a veces deseable ya que su uso, en general, da una solución menos viscosa para un porcentaje dado de polímero en ella.
- Análogamente, las mezclas de varios fenoles siguen sien-

17 DIC.



do líquidas a temperaturas ambiente, aunque uno o más de los  
varios fenoles de la mezcla sean sólidos a temperatura ambien-  
te. El cresol comercial procedente del alquitrán de hulla es  
una mezcla de isómeros que es líquida a la temperatura ambien-  
120.- te y constituye un disolvente ideal para el proceso. Por con-  
siguiente, se pueden usar aquellos fenoles que son líquidos a  
la temperatura ambiente o, mezclando los fenoles que son sólidos  
a temperatura ambiente con otros fenoles o con diluyentes,  
se pueden usar aquellos fenoles como disolventes para el medio  
125.- de la reacción, ya que después de enfriar a temperatura am-  
biente, permanecen en la forma de disolventes líquidos para el  
polímero, permitiendo así que las soluciones sean usadas como  
composiciones líquidas de recubrimiento o de colada, por ejem-  
plo, como esmaltes para alambres, impregnantes para materiales  
130.- fibrosos, productos para la colada de películas, etc. sin ul-  
terior modificación. Si se desea, el polímero puede ser preci-  
pitado y usarse como compuesto de moldeo o de extrusión con o  
sin la adición de colorantes, cargas, pigmentos, etc.

Las diversas diaminas que han resultado útiles para la  
135.- reacción con los anhídridos carbonildiftálicos son las diver-  
sas alcoholendiaminas, especialmente aquéllas en las que el  
grupo alcoholeno contiene de 2 a 8 átomos de carbono, por ejem-  
plo, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, 2-metil-  
propilendiamina, 1,2-diaminobutano, pentametilendiamina, hexa-  
140.- metilendiamina, heptametilendiamina y octametilendiamina. De  
los diversos diamenobencenos, sólo la m-fenilendiamina dará  
polímeros con los anhídridos carbonildiftálicos que son solu-  
bles en los disolventes fenólicos. De las diversas diaminas  
binucleares, sólo aquellas diaminas en las cuales un grupo  
145.- amino está en cada uno de los grupos fenilo y los grupos fenilo



- están separados por un radical alcohileno, carbonilo, oxígeno o sulfonilo, darán productos polímeros con anhídridos carbonildiftálicos que son solubles en los disolventes fenólicos. Ejemplos típicos de tales diaminas son las diversas oxidianilinas isómeras orto, meta y para, por ejemplo, 2,2'-oxidianilina, 3,3'-oxidianilina, 4,4'-oxidianilina, 2,3'-oxidianilina, 2,4'-oxidianilina, 3,4'-oxidianilina, etc., las alcoholendianilinas en especial aquellas en las cuales el grupo alcohileno tiene de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, metilendianilina, etilendianilina, etilendianilina, propilendianilina, propilendianilina, etc., incluyendo los diversos isómeros orto, meta y para de las mismas, los diversos isómeros orto, meta y para de diaminobenzofenona y los diversos isómeros orto, meta y para de sulfonildianilina. De estas diaminas, la m-fenil-endiamina, la etilendiamina, la hexametilendiamina, la 4,4'-oxidianilina, la 4,4'-metilendianilina y la 4,4'-sulfonildianilina, son las más fácilmente asequibles. Las alcoholendiaminas producen generalmente imidas polímeros con los anhídridos carbonildiftálicos que tienen puntos de ablandamiento más bajos y tienen menos resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas que las poliimidas preparadas a partir de las diaminas aromáticas enunciadas más arriba. Por consiguiente, cuando se requieran tales propiedades, se prefiere el uso de diaminas aromáticas.
- 150.-
- 155.-
- 160.-
- 165.-
- 170.-
- 175.-



esta última los grupos amida y carboxilo de la amida ácida polímera deben estar sobre átomos de carbono adyacentes del núcleo bencénico. Además, los ácidos carbonildiftálicos no pueden usarse en lugar de los anhídridos. Ello se debe a que

180.- la reacción con la diamina es una reacción de adición con el anhídrido y una reacción de condensación con el ácido. La reacción de adición ocurre con extrema rapidez, de hecho casi tan pronto como los reaccionantes se disuelven en el disolvente fenólico, por ejemplo, en 2 a 5 minutos a temperaturas de 100

185.- a 125°C. Por el contrario, la reacción de condensación ocurre sólo lentamente a temperaturas más altas, incluso después de que los reaccionantes están completamente disueltos, por ejemplo en 45 a 60 minutos a 170-200°C y requiere la retirada del agua formada en la reacción de condensación. A estas tempe-

190.- raturas y en estas condiciones que permitan la retirada de agua la reacción de ciclación para formar la imida polímera prosigue también, dando como resultado un producto que precipita desde la solución. Además, algunos de los grupos carboxilo adyacentes se condensan cada uno con grupos amino separados dando

195.- como resultado un polímero ramificado más bien que el polímero lineal, el cual se hace rápidamente infusible, convirtiéndose en un polímero gelificado. Es difícil, si no imposible del todo, en estas condiciones, obtener un polímero útil. A causa de esta última reacción, es deseable usar reactivos an-

200.- hidros, disolvente anhídros y atmósfera seca para llevar a cabo la reacción para impedir cualquier conversión de los grupos anhídrido en grupos carboxilo.

De estos diversos dianhídridos, el más fácilmente asequible y preferido es el anhídrido 4,4'-carbonildiftálico, 205.- denominado a veces dianhídrido del ácido 3,3', 4,4'-benzo-



fenona tetracarboxílico. Estos anhídridos pueden prepararse por oxidación de dos grupos metiloadyacentes para dar un grupo anhídrido y el grupo alcoholeno de conexión de bis-(dimetilfenil)-alcanos, al grupo carbonilo, o por una oxidación similar de las tetrametildibenzofenonas.

- 210.- Al formar los productos polímeros del presente invento, sólo se necesita mezclar uno o más de los anhídridos carbonil-diftálicos, con una o más de las antes citadas aminas, y calentarlos en presencia del disolvente fenólico líquido. Aunque
- 215.- el anhídrido y la diamina no son solubles a temperatura ambiente, a medida que la temperatura es elevada a 100-160°C, pasan a solución rápidamente y parecen reaccionar casi instantáneamente para producir una solución polímera viscosa que permanece líquida y homogénea cuando se enfría a temperatura ambiente.
- 220.- Incluso sin más calentamiento el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,3-0,8 a temperatura ambiente medida en cresol. El calentamiento adicional en esta gama de temperatura aumenta todavía la viscosidad de la solución y también la viscosidad intrínseca del polímero. Pueden usarse temperaturas más altas
- 225.- pero no ofrecen ventajas ya que la reacción es tan rápida en la gama antes citada. Si se desea, puede usarse en el recipiente de reacción una atmósfera inerte, por ejemplo, de nitrógeno, para impedir la oxidación de las aminas y para producir polímeros de color más claro. Como las proporciones estequiométricas son del 1 mol de amina por 1 mol del dianhídrido, es
- 230.- preferible usar cantidades sustancialmente equimolares del dianhídrido y de la diamina, aunque un ligero exceso, por ejemplo, de 1,05 moles del anhídrido o de la amina por 1 mol del otro puede usarse también. Cuando se usa un ligero exceso de
- 235.- cualquiera de ambos reaccionantes, la viscosidad intrínseca



del polímero resultante es menor que cuando se usan cantidades equimolares. Tal técnica puede emplearse para controlar el peso molecular del polímero. Pueden usarse monoaminas tales como anilina, p-aminobifenilo, bencilamina, o anhídridos de un ácido dicarboxílico tal como anhídrido ftálico o anhídrido maleico u otros reactivos capaces de reaccionar con aminas o ácidos carboxílicos para interrumpir la cadena o modificar los polímeros. Estos pueden añadirse al principio, durante o al final de la reacción de formación del polímero y pueden usarse para que reaccionen con el ligero exceso de la diamina o del dianhídrido usado inicialmente.

La cantidad de disolvente fenólico usada debe ser suficiente para producir una solución homogénea con los reaccionantes y el polímero, sin que, no obstante, sea demasiado viscosa para manejarla fácilmente. Si se usa demasiado disolvente, no se obtienen beneficios de ello que compensen el coste del disolvente adicional que se pierde al aplicar la resina a un sustrato. Las concentraciones óptimas están en la gama de 5 a 25% en peso de polímero por 75 a 95% en peso de disolvente, referidas al uso final.

En los ejemplos que siguen todos los porcentajes son en peso, a menos que se diga otra cosa.

Ejemplo 1

Una mezcla de 6,44 g de anhídrido 4,4'-carbonildiftálico, 2,16 g de m-fenilendiamina y 40,0 g de cresol destilado (mezcla de isómeros de alquitrán de hulla) se calienta lentamente a 140°C con agitación durante un período de 20 minutos, en cuyo momento la solución es transparente y algo viscosa. Al enfriar a la temperatura ambiente, la solución permanece transparente y fluida aunque algo más viscosa. El



polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,31 medida en cresol a 25°C.

Una muestra de la solución, cuando es colada sobre una placa de vidrio y calentada lentamente a 350°C, produce una  
270.- película flexible, tenaz, transparente, amarilla, que se desprende fácilmente de la placa de vidrio.

Se preparan conductores eléctricos aislados fácilmente usando esta solución de polímero diluída a un contenido de polímero del 5% con cresol adicional. Tanto un alambre de cobre  
275.- níquelado como un alambre de cobre simple de 1,25 mm. de diámetro, cuando se recubrieron con 3 capas de esta solución de polímero, curándose cada capa durante 3 minutos a 300°C producen una película de 0,0075 a 0,0078 mm. de grueso o sea un aumento de grueso del aislamiento de 0,015 a 0,0175 mm.

280.- Estos conductores eléctricos aislados pueden arrollarse fácilmente sobre un mandril con un diámetro igual al diámetro del alambre sin fallo del recubrimiento. Al calentar el alambre enrollado durante 1 hora a 250°C, no ocurren fallor en el aislamiento, es decir, no hay grietas, fisuras o cuarteamiento

285.- cuando se inspeccionan bajo un aumento de 10. El alambre níquelado puede calentarse adicionalmente durante 16 horas a 300°C y curvarse, arrollarse en torno de un mandril con un diámetro igual al diámetro del alambre, sin que todavía se produzcan fallos del aislamiento. Parece que el cobre cata-

290.- liza la conversión del polímero, de modo que el aislamiento sobre el cobre es más rígido y no tan flexible como sobre el cobre níquelado o sobre alambre de aluminio. Cuando dos conductores cruzados aislados con el polímero se calientan bajo 1 Kg. de carga, no ocurre penetración del aislamiento hasta

295.- una temperatura de 400°C, permita el paso de corriente a po-



tencial de c.a de 110 voltios entre los dos hilos.

Cuando la citada preparación de polímero se repite con la mitad de las cantidades citadas y se añaden 0,3 g de anhídrido acético y 0,05 g de piridina después de que el polímero se ha enfriado a la temperatura ambiente, no se observa diferencia en las propiedades de conductores eléctricos aislados preparados con la solución con relación a las obtenidas sin la adición del anhídrido acético y la piridina, indicando con ello que las operaciones de calentamiento son tan eficaces como el anhídrido acético y la piridina en la conversión de los grupos de amida ácido del polímero en grupos imida cíclicos.

Análogamente, se obtienen polímeros igualmente buenos cuando cantidades equivalentes de la m-fenilendiamina. Sin embargo, cuando la p-fenilendiamina sustituye a la m-fenilendiamina, sólo se obtiene una solución heterogénea que produce una película grumosa cuando se deposita por colada sobre una placa de vidrio.

#### Ejemplo 2

Una mezcla de 2,0 g de 4,4'-oxidianilina, 3,22 g de anhídrido 4,4'- carbonildiftálico y 20,0 g de cresol destilado se calienta lentamente durante un periodo de 10 minutos a 125°C para dar una solución transparente y viscosa de polímero. El polímero se vuelve homogéneo antes de que se alcance una temperatura de 125°C. Al enfriar a la temperatura ambiente, se obtiene una solución transparente, homogénea y muy viscosa del polímero.

Esta solución de polímero, lo mismo que la solución de polímero del Ejemplo 1, se deposita fácilmente por colada para producir películas flexibles, transparentes y tenaces



y produce conductores eléctricos satisfactoriamente aislados. Una característica notable observada en los conductores eléctricos aislados de los Ejemplos 1 y 2, es que pueden calentarse durante tanto como 32 horas a 300°C sin que haya en esencia cambio de peso, indicando con ello que este aislamiento es capaz de resistir altas temperaturas durante prolongados períodos de tiempo.

330.- Cuando se repite este Ejemplo usando 4,176 g de anhídrido 4,4'-carbonildiftálico, 2,631 g de 4,4'-oxidianilina y 61,05 g de cresol y calentando lentamente con agitación a 130°C sobre un hornillo durante un período de 40 minutos bajo atmósfera de nitrógeno, los reaccionantes se disuelven y la solución se vuelve transparente y viscosa antes que los reaccionantes alcancen la temperatura de 130°C del hornillo. Sin reacción ulterior, la solución permanece transparente. El polímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,73 medida a 25°C en cresol. Se obtiene una solución muy fluida y homogénea diluyendo la solución a una concentración de polímero del 6% con hidrocarburos del petróleo ("Solvesso 150") para dar una composición de disolvente que contiene 86% de cresol y 14% de hidrocarburo. Alambres de aluminio, de cobre niquelado y de cobre desnudo se recubrieron con tres capas de la solución como se ha descrito antes, dando conductores aislados con valores de penetración del aislamiento que exceden de 400°C y tienen propiedades de envejecimiento excelentes a temperaturas tan altas como 300°C.

340.- Cuando la preparación del polímero del Ejemplo 2 se repite sustituyendo por una cantidad equivalente de dianhidrido piromelítico el anhídrido 4,4'-carbonildiftálico, la mezcla sigue siendo heterogénea aunque se caliente de 25 a 175°C



- durante un período de 30 minutos. Añadiendo cresol adicional y calentando 10 minutos más a 175-195°C, se tiene todavía una suspensión heterogénea de sólido en el cresol. Los intentos de depositar por colada tal suspensión sobre una placa de vidrio dan solamente una masa gruesa sólida en lugar de la película flexible, tenaz y transparente. Análogamente, cuando una cantidad equivalente de 4,4'-diaminobifenilo sustituye a la 4,4'-oxidianilina y se calienta a 190-200°C durante un período de 30 minutos, se obtiene una suspensión heterogénea del polímero que carece de propiedades de formación de película.

Ejemplo 3

- Una mezcla de 3,22 g de anhídrido 4,4'-carbonildiftálico y 2,49 g de 4,4'-sulfonildianilina se calienta durante un período de 20 minutos a 135°C para producir una solución viscosa transparente que sigue siendo homogénea al enfriar a la temperatura ambiente. Se obtiene una película flexible y transparente por colada de la solución sobre una placa de vidrio y calentando a 300°C durante 5 minutos.

Ejemplo 4

- Una mezcla de 2,0 g de 4,4'-oxidianilina, 1,08 g de m-fenilendiamina, 6,44 g de anhídrido 4,4'-carbonildiftálico y 40,0 g de cresol destilado se calienta lentamente a 160°C durante un período de 30 minutos para producir una solución transparente, homogénea y viscosa. Después de que la solución se ha enfriado a 100°C, se añadieron 0,45 g de alfa-hidroxiquinoleína para ver si el efecto de este antioxidante podía detectarse o no en las propiedades de un conductor aislado. Cuando se usa esta solución para recubrir alambre de cobre niquelado, no pueden descubrirse diferencias en las propiedades de envejecimiento del aislamiento respecto a las propiedades de los conductores aislados obtenidos en el Ejemplo 1, salvo que la tem-



peratura de penetración del aislamiento fué de 390°C, mostrando que el efecto de preparar una composición copolimera por el uso de dos aminas es el de rebajar algo la temperatura de ablandamiento de la película polimera final.

Ejemplo 5

Cuando 6,44 g de anhídrido 4,4 -carbonildiftálico se añaden a una solución de 1,20 g de etilendiamina en 30,0 g de cresol destilado, ocurre una reacción exotérmica, calentándose la solución a 50°C. Al calentar la solución todavía a 125°C durante un período de 10 minutos, la solución se vuelve clara y permanece homogénea al enfriar hasta la temperatura ambiente, Cuando esta solución se extiende con uniformidad sobre una placa de vidrio y se calienta a 150°C durante un período de 20 minutos, se obtiene una película transparente, amarilla y flexible.

Cuando se repite este ejemplo, pero usando una cantidad equivalente de hexametilendiamina en lugar de la etilendiamina, al mezclar los ingredientes se obtiene una solución transparente y viscosa cuando la solución es calentada a 125°C durante un período de 10 minutos. Esta solución, cuando se extiende sobre una placa de vidrio y se calienta durante un periodo de 10 minutos a 175-200°C, produce una película flexible amarilla. La adición de acetona a una parte de la solución precipitó el polímero como polvo. El polímero aislado seco es moldeable a 350°C a presión para producir una pieza moldeada transparente de color canela. La sustitución por anhídrido piromelítico del anhídrido 4,4'-carbonildiftálico en la reacción con hexametilendiamina en una solución en cresol produce una solución no homogénea incluso cuando es calentada a una temperatura



tan alta como de 195°C. Además, esta solución no se vuelve viscosa ni produce una película al evaporarse el disolvente.

Ejemplo 6.

- 420.- Una mezcla de 4,0 g de 4,4'-metilendianilina, 6,44 g de anhídrido 4,4'-carbonilftálico y 40,0 g de cresol destilado se calienta a 140°C durante un período de 10 minutos para dar una solución viscosa homogénea. Al enfriar a temperatura ambiente, la solución permaneció transparente incluso después de la adición de 5 g de un hidrocarburo aromático obtenido del petróleo (Solvesso 150). Esta solución, diluída a 7% de polímero con cresol, cuando se usó para recubrir alambre de cobre niquelado, alambre de aluminio, y alambre de cobre natural, como antes se ha descrito, dió conductores aislados con temperaturas de penetración superiores a 400°C.
- 425.- Al repetir este ejemplo, pero incluyendo el diluyente hidrocarbonado en la mezcla de reacción inicial, no se produjo efecto perceptible sobre la solubilidad de la composición o de las películas polímeras preparadas a partir de la solución. La solución, cuando se depositó por colada sobre una placa de vidrio y se calentó durante un período de 20 minutos a 250°C, produce una película transparente, amarilla, flexible. Análogamente, la sustitución por 20 g de o-clo-rofenol, una mezcla de 10,0 g de cresol y 10 g de 2,6-xilenol, y una mezcla de 15,0 g de cresol y 5,0 g de xileno, produce similarmente soluciones polímeras satisfactorias al emplearlas en lugar del disolvente cresol.
- 430.-
- 435.-
- 440.-
- 445.-

El análisis infra-rojo de la película preparada por colada de una solución del polímero sobre un cristal de cloruro de sodio y calentando durante un período de 30 minutos a 100-120°C bajo nitrògeno para evaporar esencialmente todo el



disolvente, mostró fuerte absorción a 3,1 micras señalando la presencia de grupos amida. Sin embargo, al seguir calentando durante un período de 14 minutos a 300°C la absorción a 3,1 micras desapareció, mostrando que los grupos amida se  
 450.- habían convertido en el grupo imida.

Una composición polímera obtenida reemplazando 30% de la 4,4'-metilendianilina con una cantidad equivalente de hexametildiamina produce una solución polímera viscosa que, similarmente, es depositada por colada sobre una placa de vidrio produciendo una película flexible por calentamiento lento a 250°C. Resultados similares se obtienen también cuando el anhídrido 4,4'-carbonildiftálico es sustituido por anhídrido 3,3'-carbonildiftálico y por anhídrido 3,4'-carbonildiftálico. Sin embargo, cuando se ha intentado sustituir con  
 460.- ácido 4,4'-carbonildiftálico el anhídrido 4,4'-carbonildiftálico, no ha podido obtenerse una composición polímera satisfactoria. Cuando se usa cresol como disolvente, la solución, aunque originalmente se vuelve transparente a 160°C, no es viscosa incluso después de calentar a 170°C. El calentamiento ulterior a 200°C durante un período de 30 minutos, produce una solución turbia que es sólo ligeramente viscosa. El calentamiento adicional aumenta la falta de homogeneidad de la solución y la resina gelifica, casi tan pronto como la solución se hace viscosa. En esta reacción, el recipiente de  
 470.- reacción está equipado para permitir la destilación del agua a medida que se va formando. Cuando se usa xileno para destilar azeotrópicamente el agua de condensación de la mezcla de reacción, se obtiene también una solución no homogénea. En ningún caso puede depositarse por colada a partir de la solución una película transparente y flexible.  
 475.-



Aunque la utilidad de las soluciones de polímero del presente invento ha sido descrita principalmente en función de sus aplicaciones eléctricas o como películas flexibles, deberá entenderse que estos polímeros pueden usarse en todas las otras  
480.- aplicaciones adecuadas para tales composiciones. Así, estas resinas pueden emplearse como aislamiento sobre alambre previamente recubierto con otro polímero o viceversa, para dar recubrimiento aislantes estratificados sobre el alambre para mejorar las propiedades del aislamiento. También pueden usar-  
485.- se como barnices de inmersión para impregnar bobinas de alambre previamente aislado, es decir, en los rotores de motores y generadores y en las bobinas de estator. Estas resinas pueden usarse también en el moldeo de formulaciones en polvo, mezclándolas con diversas cargas, por ejemplo harina de madera,  
490.- tierra de diatomáceas, carbones, sílice, granos abrasivos, por ejemplo carborundo y arena de diamante. Estos polímeros son también útiles en la preparación de fibras, como impregnantes, y como materiales de unión para estratificados metálicos y fibrosos. Los polímeros en forma de película son adecuados como die-  
495.- léctrico en la fabricación de condensadores, o como aislamiento de las ranuras en motores.

La protección de los conductores eléctricos aislados con estos polímeros queda encomendada a una solicitud de Patente divisional de la presente.

500.-

N O T A.-  
=====

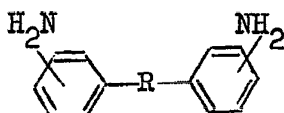
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:



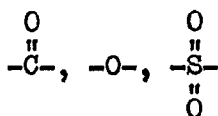
707933

19.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras, caracterizadas porque las mismas son el producto de la reacción de (a) al menos un anhídrido carbonildiftálico y (b) al menos una diamina tal como alcoholendiaminas C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina o diaminas con la fórmula

505.-



donde R es un radical divalente tal como alcoholeno C<sub>1-3</sub>,

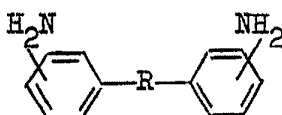


510.-

29.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras líquidas de recubrimiento, caracterizadas porque las mismas consisten en una solución líquida de (a) una composición polímera del producto de la reacción de al menos un anhídrido carbonildiftálico y al menos una diamina

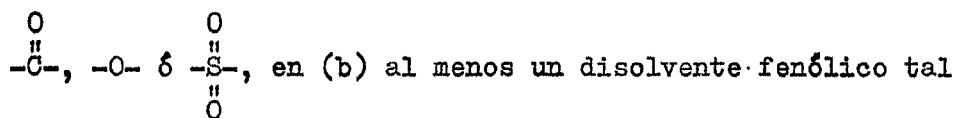
520.-

tal como alcoholendiaminas C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina o diaminas con la fórmula



donde R es un radical divalente tal como alcoholeno C<sub>1-3</sub>,

525.-



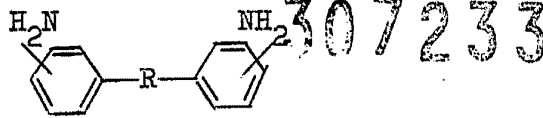
como fenol, cresoles, xilenoles, fenol halogenado, cresoles halogenados o xilenoles halogenados.

530.-

39.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras líquidas de recubrimiento caracterizadas por haber reaccionar (a) al menos un anhídrido carbonildiftálico con (b) al menos una diamina tal como alcoholendiaminas C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina y diaminas con la fórmula



535.-



540.-

donde R es un radical divalente tal como un grupo consistente en alcoholeno C<sub>1-3</sub>,  $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ,  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$ , en presencia de al menos un disolvente fenólico tal como fenol, cresoles, xilenoles, fenol halogenado, cresoles halogenados o xilenoles halogenados, calentándose la mezcla de reacción a una temperatura suficiente para hacer que los reaccionantes pasen a solución.

545.-

o 42.-"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERAS", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de 547 líneas.

Madrid, 17 DIC. 1964

P. A.