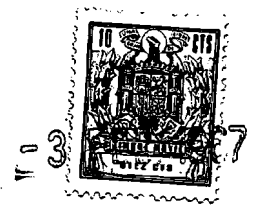


336399



MEMORIA DESCRIPTIVA.-
=====

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION
"DE POLIIMIDAS".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.639.- CG.)
(Dkt.- 8DI-204.)



336399

Este invento se refiere a composiciones de resina de poliimida, lineales, de elevado peso molecular, que contienen unidades alternantes aromáticas y alifáticas.

- Es bien sabido por los expertos que los dianhidridos alifáticos y las diaminas aromáticas reaccionan en condiciones adecuadas en disolventes orgánicos polares para dar polímeros que son sólo de bajo peso molecular como ilustran, por ejemplo, las patentes norteamericanas Nos. 3.037.966 y 3.179.614. Tales polímeros de bajo peso molecular no son suficientemente tenaces, por ejemplo, para formar películas no soportadas y, en general, son deficientes en muchos aspectos.
- 5.-
10.-

- Se ha encontrado ahora de manera inesperada que pueden prepararse materiales de poliimida útiles para altas temperaturas haciendo reaccionar dianhidrido de 1,2,3,4-butano (DAB) en la forma meso o dl con al menos una diamina aromática. Las poliimidias obtenidas son insolubles en los disolventes comunes y se adhieren fuertemente a substratos tales como el vidrio, el aluminio y el cobre. Estas poliimidias son útiles, por tanto, con fines de recubrimiento, por ejemplo, para revestir conductores eléctricos y para la formación de películas. Poseen también una inesperada estabilidad al calor.
- 15.-
20.-

- En pocas palabras, el presente invento, pues, se refiere a polímeros del tipo descrito que se derivan de la reac-
- 25.-

- 336399 - 3



ción de dianhidrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, sólo o en combinación con otros dianhidridos, y diaminas aromáticas.

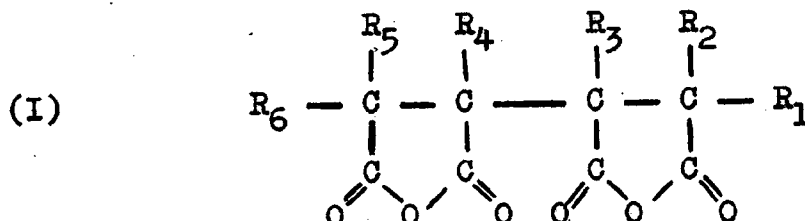
- 30.- El dianhidrido de 1,2,3,4-butano tetracarboxílico usado en relación con el presente invento existe tanto en la forma meso como en la dl, cualquiera de las cuales es útil, sola o en mezcla, y su preparación es muy simple. Por ejemplo, la condensación de butadieno y anhídrido maleico da anhídrido cis- Δ^4 -1,2-tetrahidroftálico que, al oxidarse
- 35.- con ácido nítrico, da ácido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico que, al deshidratarse, da dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico. La forma dl del dianhidrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico se deriva de la misma manera usando como materiales de partida butadieno y ácido fumárico. Los
- 40.- derivados de los ácidos maleico y fumárico pueden usarse también, por ejemplo, pueden emplearse esteres de los ácidos maleico y fumárico así como los cloruros de ácido, bromuros y nitrilos, tales como el fumaro nitrilo. Pueden usarse diversos ácidos maleico y fumárico sustituidos, y sus
- 45.- derivados, por ejemplo, cloromaleico, 2,3-dimetil maleico, 2-metil-maleico, 2-etil maleico, 2-fenil maleico, 2,3-difenil maleico, 2-metil-3-fenil maleico, etc. Similarmente pueden usarse también ácidos fumáricos sustituidos y sus derivados.
- 50.- También pueden usarse butadienos sustituidos, por ejemplo, 1,4-difenil butadieno; 1,1,4,4-tetrafenil butadieno; 1-fenil-4-metil butadieno; 1,1,4-trimetil butadieno; 1-etoxi butadieno; 1-isopropoxi butadieno; 1,1,4,4-tetrametil butadieno; 1,1-dimetil butadieno; 1-fenil-1-metil butadieno;
- 55.- 1-fenil butadieno; 1,4-dimetil butadieno; 1,1-difenil-4,4-



dimetil butadieno y similares.

Hablando en términos generales, el dianhidrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico útil en relación con el presente invento puede representarse por la fórmula

60.-



donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ pueden ser H, sustituyentes

65.-

alifáticos tales como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo y similares, sustituyentes aromáticos tales como fenilo, fenilo sustituido y similares y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ pueden ser iguales o diferentes entre sí en cualquier combinación deseada.

70.-

Las diaminas útiles en relación con el presente invento corresponden a la fórmula general

(II)



donde R₇ es un grupo orgánico divalente, tal como un grupo alifático, aromático, eterocíclico o alicíclico que contiene

75.-

por lo menos dos átomos de carbono, estando los dos radicales amino unidos a átomos de carbono separados del grupo divalente. En general, son útiles cualesquiera diaminas primarias de los tipos anteriores mientras no contengan otros grupos ya reactivos, tales como grupos amino, que menoscaben, la

80.-

reacción de producción de la poliamida-ácido. Incluidas entre tales diaminas están la benzidina, 4,4'-diaminodifenil eter, 3,3'-dimetoxi 4,4'-diaminodifenil metano, meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, etilendiamina y otras, con inclusión de las detalladas en las patentes norteamericanas

85.-

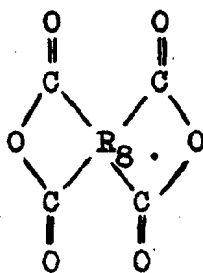
Nos. 3.179.614 y 3.179.635.



También son útiles, en relación con el presente invento, combinaciones de diversos anhídridos como se han descrito antes, así como diversas combinaciones de diaminas. Los anhídridos que pueden usarse, además del 1,2,3,4-butano tetracarboxílico incluyen los expuestos en las patentes norteamericanas Nos. 3.179.614 y 3.179.635, entre otros, así como los anhídridos expuestos en la patente norteamericana No. 3.182.073.

Estos anhídridos adicionales pueden expresarse por la fórmula siguiente

(III)



100.-

donde R_8 es un radial orgánico tetravalente que contiene por lo menos dos átomos de carbono seleccionado de entre grupos alifáticos, cicloalifáticos, eterocíclicos, aromáticos, sustituidos y sin sustituir, y combinaciones de tales grupos.

Entre los anhídridos útiles a este respecto están el dianhídrido piromelítico, el dianhídrido 2,3,6,7-naftaleno tetracarboxílico, el dianhídrido 3,3', 4,4'-difeníl tetracarboxílico, el dianhídrido 1,2,5,6-naftaleno tetracarboxílico, el dianhídrido 2,2',3,3'-difeníl tetracarboxílico, el dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, el dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, el dianhídrido del ácido perileno 3,4,9,10-tetracarboxílico, el dianhídrido de eter de bis(3,4-dicarboxifenilo), el dianhídrido naftaleno-1,2,4,5-tetracarboxílico, el dianhídrido de 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, el dianhídrido de 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano el dian-

115.-



- hidrido de 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano, el dianhidrido de bis(2,3-dicarboxifenil)metano, el dianhidrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano, el dianhidrido de benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico, el dianhidrido pirazina-2,3,5,6-tetracarboxílico, el dianhidrido tiofeno-2,3,4,5-tetracarboxílico, el dianhidrido 3,4,3',4'-benzofenona tetracarboxílico, etc. También son útiles a este respecto los anhídridos expuestos en las patentes norteamericanas Nos. 3.182.073 y 3.182.074.
- 120.-
- 125.- Hablando en términos generales, hasta 40% aproximadamente y, en algunos casos, más, del dianhidrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico puede reemplazarse por otro anhídrido, como se han descrito, sin menoscabar sustancialmente las características adhesivas y para la formación de películas tenaces de los presentes materiales.
- 130.-
- Los disolventes útiles en relación con el presente invento incluyen los disolventes polares usuales comprendiendo los mencionados en las citadas patentes americanas, con inclusión de la N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, piridina y sulfóxido de dimetilo, entre otros. Cuando se usen los disolventes muy polares para los ingredientes de la reacción, la reacción para la formación poliamida-ácido tiene lugar en unos 20 minutos a la temperatura ambiente. Cuando se usen disolventes menos polares, como el cresol, el fenol y similares, la reacción para la formación poliamida-ácido tiene lugar típicamente en unos 20 minutos a 125°. Se comprenderá, por supuesto, que pueden usarse combinaciones de disolventes muy polares y menos polares. Cuando se preparan copolímeros con dianhidridos aromáticos, se mantiene la temperatura, de preferencia, por de-
- 135.-
- 140.-
- 145.-



336399

bajo de 50^o, con el fin de impedir cualquier tendencia a la imitación durante la formación de la poliamida-ácido.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la práctica del presente invento, entendiéndose que los mismos se dan como ilustración y no como limitación en absoluto. Todas las partes son en peso.

Ejemplo 1.-

A una mezcla equimolar de 3,96 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 4,00 partes de eter 4,4'-diaminodifenílico, se añadieron 31,8 partes de N-metil-2-pirrolidona anhidra. La mezcla fué agitada durante una hora a temperatura ambiente para producir una solución de polímero viscosa con una viscosidad inherente de 0,84 medida en una solución al 0,5% en N-metil-2-pirrolidona. La solución resultante polímera poliamida-ácido fué colada a la forma de película sobre vidrio utilizando una espátula con una abertura de 0,5 mm., la película se secó a 110^o durante una hora, a 200^o durante otra hora y, finalmente, a 240^o durante otra hora, produciendo una película de poliimida flexible y tenaz que era insoluble en el mencionado disolvente y tenía un punto de fusión de más de 450^o.

La solución de polímero poliamida-ácido de este ejemplo se aplicó al alambre de cobre raspado normal de 1 mm. de diámetro en una torre vertical de esmaltado de alambres a una velocidad del alambre de 6 m. por minuto. Las propiedades del alambre esmaltado, probadas de acuerdo con los diversos ensayos expuestos en la patente norteamericana No. 2.936.296 demostraron ser excelentes. El ensayo de enfriamiento brusco del material fué satisfactorio, como lo fué también el ensayo de flexibilidad 25% + 1X. El ensayo de abrasión simple fué

- 8 - 336399



de 2.700 g. El ensayo de vida al calor de acuerdo con AIEE No. 57 fué de 750 horas a 260° y 225 horas a 280°. El corte fué a 360° y el choque térmico medido a 260° durante una hora fué de 15% + 1X. El factor de hidratación a 200° fué del 3% y la resistencia al disolvente fué satisfactoria.

180.-

Cuando se repitió este ejemplo usando dimetilformamida como disolvente, la viscosidad inherente de la poliamida-ácido fué superior a 0,53.

Ejemplo 2.-

185.-

A una mezcla equimolar de 3,96 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico y 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano se añadieron, con agitación, 31,7 partes de N-metil-2-pirrolidona. La reacción a temperatura ambiente durante una hora con agitación produjo una solución

190.-

viscosa de poliamida-ácido con una viscosidad inherente de 0,40. Cuando se hizo una película como en el ejemplo 1, usando este material, se obtuvo otra vez una película flexible y tenaz, insoluble en el disolvente, que tenía un punto de fusión mayor de 450°C.

195.-

Una pequeña parte de la solución de poliamida-ácido preparada como se ha dicho fué colada a la forma de una película y secada a 100° en una estufa de tiro de aire durante varias horas. El punto de fusión de este material fué determinado en un aparato NAGLE-AXLEROD y se vió que fundía a 148°.

200.-

Cuando la temperatura fué elevada lentamente, el polímero comenzó a fluir y, finalmente se solidificó a 240° no mostrando más fusión o ablandamiento hasta unos 410°.

205.-

Cuando se aplicó un esmalte de esta resina para alambre a un alambre y se curó como en el ejemplo 1, la prueba de destilamiento brusco fué satisfactoria, la flexibilidad fué



25% + 1X y el ensayo de abrasión de rascado único dió 2700
gramos. La vida térmica medida según AIEE No. 57 fué de 1-250
horas a 260° y de 425 horas a 280°. El crote fué a 400°, el
210.- choque térmico medido después de 260° durante una hora fué
de 20% + 1X, el factor de disipación a 200° fué de 4% y la
resistencia al disolvente fué satisfactoria.

Las propiedades de una película curada del material de
este ejemplo, ensayada según ASTM D-638 a temperatura ambiente
mostraron una resistencia a la tracción de 994 kgs/cm², un
215.- módulo de tracción de 31.150 kg/cm² y un alargamiento procen-
tual del 11,2%. A 200°, los valores correspondientes fueron
de 556 kg para la resistencia a la tracción, de 17.150 kg/cm²
para el módulo de tracción y de 7,2% para el alargamiento.

Se usó un barniz de estratificación con la misma com-
220.- posición polímera para hacer un estratificado de fibra de vi-
drio de 8 capas con un espesor de 3,5 mm. La resistencia de
flexibilidad a la temperatura ambiente del estratificado fué
de 4.445 kg/cm² y el módulo de flexión fué de 0,22 x 10⁶ kg/
cm². A 150°, la resistencia a la flexión fué de 3.024 kg/cm²
225.- y el módulo de flexión fué de 0,20 x 10⁶ kg/cm². Un estrati-
ficado de tela de vidrio de cuatro capas con un espesor to-
tal de 1,7 mm., con un contenido de resina de 19% en peso
fué preparado también con el material de este ejemplo. La
resistencia inicial a la flexión del estratificado fué de
230.- 2.286 kg/cm² y, después de 16 horas a 240°, la resistencia
a la flexión fué de 2932 kg/cm² y la pérdida de peso fué de
0,65%. Después de 100 horas a 240°, la resistencia a la fle-
xión fué de 2.700 kg/cm² y la pérdida de peso, de 1,09%. Des-
pués de 48 horas de inversión en agua la resistencia a la
235.- flexión fué de 1.421 kg/cm², y el aumento de peso fué de



336399

3,5%.

- 240.- Se prepararon muestras para ensayos de rotura por fracción usando acero resistente a la corrosión adherido al material del presente ejemplo y se probaron de acuerdo con las especificaciones milatares 1000-A-5.090-D para adhesivos de alta temperatura (tipo III-1502). La especificación militar para la rotura por tracción en kg/cm². a temperatura ambiente es de 157,5 kg/cm²; la muestra de ensayo, usando el presente material, tuvo una resistencia a la rotura por tracción de 165 kg/cm². Después de 10 minutos a 1502, la resistencia a la rotura por tracción del presente material fué de 170 kg., en comparación con la exigencia de 140 kg. de la especificación. Después de 190 horas a 1502, los presentes materiales tenían una resistencia a la rotura por tracción de 148 kg., en comparación con la exigencia de 140 kg. de la especificación militar.

- 255.- Los materiales de metafenilendiamina y de oxidianilina de este ejemplo, se ensayaron en cuanto a la resistencia de la unión por enrollamiento apretado en espiras contiguas en torno de un mandril de 6,25 mm., hasta una longitud de 76 mm., de alambre de aluminio y de cobre del N2. 18 con un diámetro de un milímetro. Las bobinas se sumergieron luego en el citado material, se dejaron secar escurriéndolas y se curaron. Las bobinas barnizadas fueron soportadas luego por estribos de 54 mm. de diámetro separados en una distancia de unos 57 mm. y se aplicó una fuerza al centro de la bobina con un solo estribo similar, siendo una medida de la resistencia de la unión la fuerza requerida para romper la bobina expresada en kilos de fuerza. Las resistencias de unión resultantes de los citados materiales se muestran en la tabla siguien-
- 260.-
- 265.-



te para el alambre de aluminio a temperatura ambiente y a 200^o y a las mismas temperaturas para el alambre de cobre. También se muestran en la tabla, en (C) la resistencia de unión experimentada con un barniz de poliimida haciendo reaccionar juntos dianhidrido 3,4,3',4'-benzofenona tetracarboxílico (BZDA) y metafenilendiamina (MDA). En (D) se muestran los resultados obtenidos cuando el barniz era un material de poliimida derivado del citado dianhidrido de benzofenona y de oxidianilina (ODA). El material (E) es un material de poliimida derivado de dianhidrido piromelítico (PMDA) y oxidianilino.

TABLA I

	<u>Anhidrido</u>	<u>Aminas</u>	<u>Al/TA</u>	<u>Al/200^oC</u>	<u>Cu/TA(20C)</u>	<u>Cu/200^oC</u>
	(A) BDA	MDA	28	14,4	24,3	21,7
280.-	(B) BDA	ODA	26,5	14	25,2	14,8
	(C) BZDA	MDA	14	8,1	3,6	2,7
	(D) BZDA	ODA	15,7	8,1	4,5	3,6
	(E) PMDA	ODA	3,1	2,2	2,7	1,3

De lo que antecede será evidente que los materiales A y B del presente invento tienen resistencias de unión con el aluminio y el cobre a temperatura ambiente y a temperatura elevada que son muy superiores a los materiales de poliimida típicos de la técnica anterior.

Ejemplo 3.-

290.- A una mezcla equimolar de 3,96 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico y 2,16 partes de metafenilendiamina se añadieron con agitación 24,6 gramos de N-metil-2-pirrolidona. Se obtuvo una solución viscosa de poliamida-ácido después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, teniendo la solución una viscosidad inherente de

295.-



0,59 medida como antes. Se encontró que una película de esta poliamida-ácido tenía un punto de fusión de 250°C. Una película colada, tratada al calor como en el ejemplo 1 resultó ser flexible y tenaz, con un punto de fusión de más de 300.- 410°.

La resistencia a la tracción de la película, medida según ASTM D-638 fué de 574 kg/cm², el módulo de tracción fué de 33.300 kg/cm², el alargamiento por ciento, 2,1%, todo ello a la temperatura ambiente. A 200°, la resistencia a la 305.- tracción fué de 364 kg/cm², el módulo de tracción es de 17.500 kg/cm² y el alargamiento porcentual fué de 3,2%.

Cuando en lugar de meta-fenilendiamina se usó para-fenilendiamina, se obtuvo un polímero poliamida-ácido con una viscosidad inherente de 0,62, siendo una película curada como en 310.- el ejemplo 1 insoluble en disolventes orgánicos y teniendo un punto de fusión de más de 410°.

Cuando se usó oxidianilina en lugar de las aminas citadas, el material resultante tenía una viscosidad intrínseca de 0,80 aproximadamente. Una película curada de este material 315.- tenía a temperatura ambiente una resistencia a la tracción de 924 kg/cm². y un módulo de tracción de 33.740 kg/cm². y un alargamiento de 11,0%. A 200°, la resistencia a la tracción fué de 572,6 kg/cm², el módulo de tracción fué de 15.960 kg/cm². y el alargamiento, de 8,1%.

320.- Ejemplo 4.-

A una mezcla equimolar de 3,96 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico y 3,68 partes de benzidina se añadieron 23,2 partes de N-metil-2-pirrolidona con 325.- agitación. Después de reacción durante una hora a temperatura ambiente se obtuvo una solución viscosa de poliamida-ácido que

336399



tenía una viscosidad inherente de 0,45. Una película colada de la poliamida-ácido, curada como se ha descrito en el ejemplo 1, era tenaz y flexible, insoluble en disolventes orgánicos y tenía un punto de fusión de más de 500°.

330.- Ejemplo 5.-

Se preparó un copolímero mezclado entre sí 3,96 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,08 partes de para-fenilendiamina y 2,00 partes de éter 4,4'-diaminodifenílico junto con 28,16 partes de N-metil-2-pirrolidona,

335.- estando el anhídrido y las diaminas en proporciones equimolares. Después de un tiempo de reacción de una hora a temperatura ambiente con agitación, la viscosidad de la copoliámida-ácido resultante fué de 0,59 medida como antes. Una película colada con esta solución y curada como en el ejemplo 1, resul-

340.- tó ser tenaz, flexible, insoluble en disolventes orgánicos y tener un punto de fusión de más de 410°.

Ejemplo 6.-

A una mezcla de 0,644 partes de dianhidrido 3,4,3',4'-benzofenona tetracarboxílico (dianhidrido de benzofenona), 3,56 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenil metano, se añadieron 32,5 partes de N-metil-2-pirrolidona, seguida por agitación durante una hora a temperatura ambiente para producir una copoliámida-ácido con una viscosidad inherente de 0,43. La

350.- poliamida-ácido así preparada tenía un punto de ablandamiento de 135° y, al ser expuesta a altas temperaturas, se endureció de manera irreversible a la forma de poliimida. Una película colada con esta solución fué tratada como en el ejemplo 1 y resultó ser tenaz, flexible e insoluble en disolven-

355.- tes orgánicos y tener un punto de fusión de más de 410°.

336399



Ejemplo 7.-

Una mezcla de 1,29 partes de dianhidrido de benzofenona, 3,16 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano se agitó y se hizo reaccionar con 33,7 partes de N-metil-2-pirrolidona, con agitación, durante una hora, a temperatura ambiente, para dar un copolímero con una viscosidad inherente de 0,43, medida como antes. Una película colada de esta solución y curada como en el ejemplo 1 resultó ser tenaz, flexible, insoluble y con punto de fusión de más de 410°. 360.-
365.-

Ejemplo 8.-

A 2,25 partes de dianhidrido de benzofenona se le añadieron, con agitación, 2,57 partes de dianhidrido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano y 35,0 partes de N-metil-2-pirrolidona. La poliamida-ácido resultante, obtenida después de reacción a temperatura ambiente durante una hora, tenía una viscosidad inherente de 0,46 y no mostró tendencia a fundir hasta por lo menos 400°. Se produjo una película insoluble, flexible y tenaz de acuerdo con el método del ejemplo 1, que no fundió a temperaturas de hasta 425°. 370.-
375.-

Ejemplo 9.-

A 3,22 partes de dianhidrido de benzofenona (BZDA) se añadieron 1,98 partes de dianhidrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BDA), 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y 33,7 partes de N-metil-2-pirrolidona. El copolímero resultante, obtenido después de agitar durante una hora a temperatura ambiente tenía una viscosidad inherente de 0,48 y dió una película insoluble, tenaz y flexible de acuerdo con el método del ejemplo 1. 380.-
385.-

336399



1967

Los copolímeros enunciados en la tabla siguiente se prepararon usando como dianhidrido N^o. 1 dianhidrido de para-fenilen-bis-(trimelitato) (PPBTDA) y como dianhidrido N^o. 2, dianhidrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BDA) junto, en

390.- cada caso, con 3,96 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano en la cantidad especificada de N-metil-2-pirrolidona como disolvente. Después de reaccionar a temperatura ambiente durante una hora, la poliamida-ácido resultante tenía la viscosidad inherente que se señala y el punto de ablandamiento fué tam-

395.- bién como se indica. Cuando se prepararon películas de estos materiales y se curaron de acuerdo con el método del ejemplo 1, los productos resultantes eran tenaces, flexibles, insolubles en los disolventes orgánicos, y tenían un punto de fusión de más de 410°C.

400.-

TABLA II

	<u>Partes de dianhidrido</u>		<u>Partes de disolvente</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Punto de ablandamiento de la amida - ácido.</u>
	<u>N^o 1</u>	<u>N^o 2</u>			
405.-	0,916	3,56	33,70	0,40	145°C
	1,83	3,16	35,80	0,47	135°C
	3,21	2,57	38,90	0,43	> 500°C
	4,58	1,98	42,10	0,62	> 500°C

410.- Ejemplo 11.-

Se repitió el ejemplo 6 usando los reaccionantes que se muestran en la Tabla III, llevándose a cabo la reacción a temperatura ambiente durante una hora con agitación.

TABLA III

	<u>Partes de dianhidrido*</u>	<u>Partes de diamina</u>	<u>Partes de N-metil-2-pirrolidona</u>	<u>Viscosidad inherente</u>	<u>Punto de ablandamiento de la amida-ácido, °C.</u>
415.-	7,92 BDA	7,36 Benzidina	61,0	0,46	178
420.-	7,92 BDA	6,08 Ácido 3,5-diamino benzoico	56,0	0,23	135
	3,96 BDA 11,96 TPSDA	8,00 Éter 4,4'-diaminodifenílico	95,3	0,50	245
425.-	3,96 BDA 11,56 BPADA	8,00 Éter 4,4'-diaminodifenílico	94,0	0,46	400+
	14,26 BDA 1,66	15,84 4,4'-diaminodifenilmetano	126,3	0,30	110
	12,68 BDA 3,48 PMDA	15,84 4,4'-diaminodifenilmetano	128,0	0,50	178
430.-	10,3 BDA	15,84 4,4'-diaminodifenilmetano	128,7	0,30	300

* BDA = dianhidrido de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico.
 TPSDA = dianhidrido de bis(4-trimelitoxifenil)sulfona
 BPADA = dianhidrido de 2,2-bis(p-trimelitoxifenil)propano
 PMDA = dianhidrido piromelítico.

336399





La siguiente tabla IV muestra los resultados de los ensayos de resistencia de la unión realizados de acuerdo con el procedimiento antes descrito en relación con el ejemplo 2 sobre bobinas de aluminio y de cobre usando diferentes relaciones de moles % de mezclas de anhídridos y de aminas como se muestra.

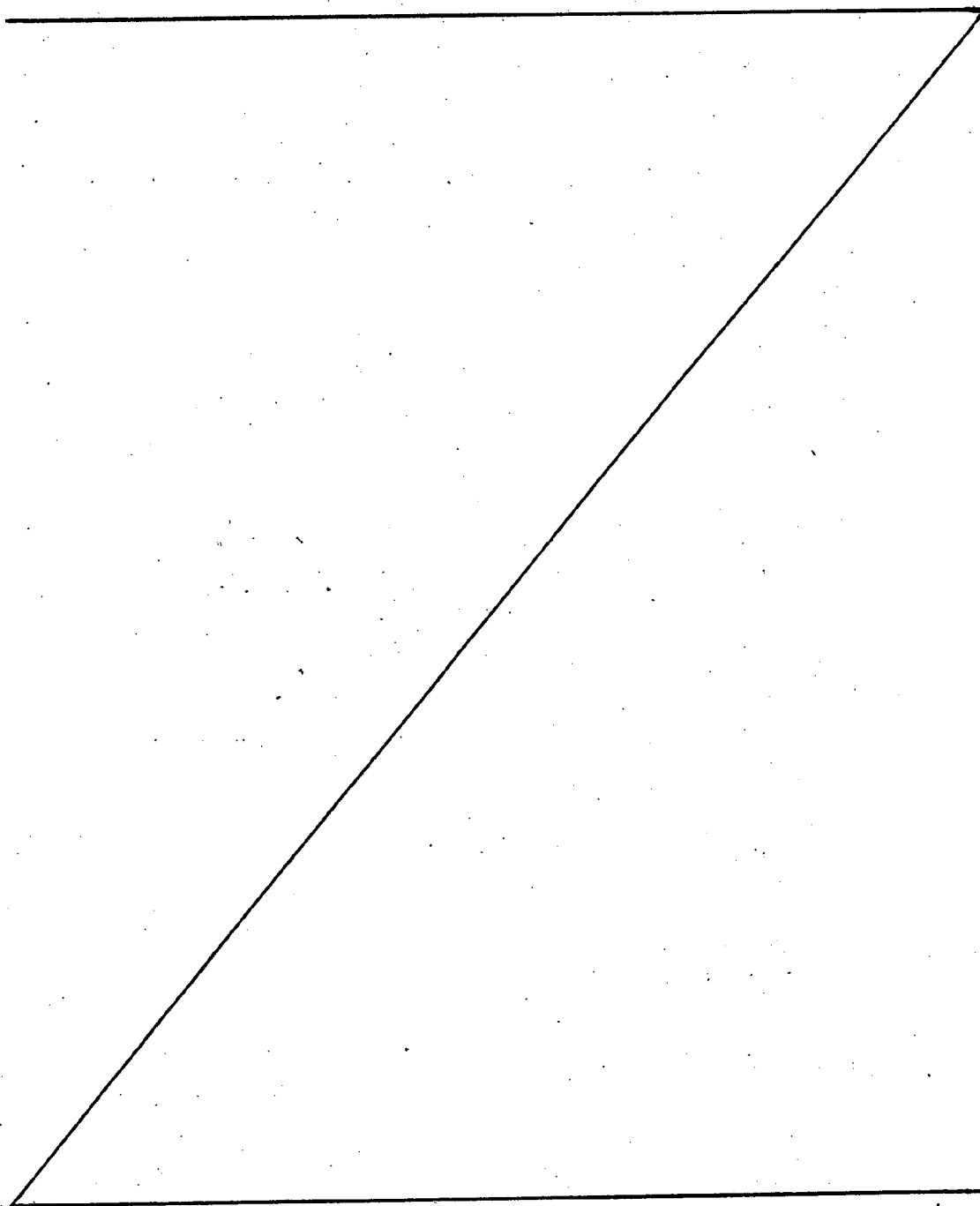


TABLA IV

445.--	<u>Dianhidrido No 1</u> (BDA) (Moles %)		Nombre	<u>Dianhidrido No 2</u> Moles %		Diamina	<u>Resistencia de la unión (kgs.)</u> Bobinas de aluminio Temp. amb. 200°C		<u>Bobinas de cobre</u> Temp. amb. 200°C	
	90	80		10	20		27	14,49	28,13	16,53
			PMDA	10		MDA	27	14,49	28,13	16,53
			"	20		MDA	22,5	8,15	19,47	11,32
			"	30		MDA	1,12	1,35	2,25	2,03
			"	10		ODA	26,23	13,13	17,21	11,32
450.--			"	20		ODA	4,5	2,70	5,43	5,43
			"	30		ODA	1,35	1,26	0,81	1,26
			"	10		MPD	24	10,05	15,53	12,90
			"	20		MPD	12,3	6,61	15	11,32
			"	30		MPD	0,58	0,31	0,22	0,18
455.--			PPBTDA	10		MDA	20,4	10,05	8,96	8,38
			"	20		MDA	5,7	3,75	7,70	4,5
			"	30		MDA	2,16	1,12	3,85	1,22
			"	10		ODA	10,9	5,43	11,32	6,84
			"	20		ODA	5,7	2,40	7,50	3,30
460.--			"	30		ODA	1,85	1,12	3,62	1,40
			"	10		MPD	8,92	1,85	0,45	--

18

336399

103



Continúa . . .

(Continuación TABLA IV)

465.-	Dianhidrido No 1 (BDA) (Moles %)		Dianhidrido No 2 Nombre Moles %		Diamina	Resistencia de la unión (kgs.) Bobinas de aluminio Bobinas de cobre Temp. amb. 200°C Temp. amb. 200°C			
	80	70	Nombre	Moles %		Temp. amb. 200°C	Temp. amb. 200°C		
			"	20	MPD	0,58	0,77	0,18	-
			"	30	MPD	1,08	1,26	0,23	-
			BZDA	10	MDA	26,13	15,17	25,50	16
			"	20	MDA	24,14	13,50	20,83	13,50
			"	30	MDA	19,56	12,54	24	14,49
470.-			"	10	ODA	28,08	13,13	23,73	12,90
			"	20	ODA	27	14,5	20,25	12,68
			"	30	ODA	25,18	10,87	26,27	12,23
			"	50	ODA	14,95	11,32	15,85	9
475.-			"	100	MDA	15,85	8,29	4,71	3,71

- PMDA = dianhidrido piromelítico
- BDA = dianhidrido de 1,2,3,4-butano
- PPBTDA = dianhidrido de p-fenilen-bis(trimelitato)
- BZDA = dianhidrido 2,3,2',3'-benzofenonate tetracarboxílico
- MDA = 4,4'-diaminodifenil metano
- ODA = éter 4,4'-diaminodifenílico
- MPD = meta-fenilendiamina.

19
33639



27



De lo que antecede resultará evidente que pueden prepararse adhesivos excelentes con los materiales de este invento.

485.-

Ejemplo 12.-

No sólo las mezclas de anhídridos dieron poliimidas útiles de acuerdo con el presente invento sino que también las dieron las mezclas de aminas. Por ejemplo, una mezcla al 50-50 de benzidina y de oxidianilina se usó conjuntamente con dianhídrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BDA) para dar una película que tenía una resistencia a la tracción a temperatura ambiente de 945 kg/cm²., un módulo de tracción de 30.240 kg/cm². y un alargamiento de 8,7%. A 200^o, esta película tenía una resistencia a la tracción de 490 kg/cm²., un módulo de tracción de 11.970 kg/cm² y un alargamiento de 7,6%.

490.-

495.-

Ejemplo 13.-

Como se ha señalado antes, puede usarse la forma dl de dianhídrido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico en lugar de la forma meso. Así, el anhídrido dl 1,2,3,4-butano tetracarboxílico se ha hecho reaccionar con metilendianilina para dar una película con una resistencia a la tracción a temperatura ambiente de 1.008 kg/cm²., un módulo de tracción de 31.640 kg/cm² y un alargamiento del 10,2%. Este mismo material tenía a 200^o una resistencia a la tracción de 525 kg/cm²., un módulo de tracción de 9.590 kg/cm² y un alargamiento del 7,4%. Cuando se usó oxidianilina como constituyente amina, la película resultante tenía a temperatura ambiente una resistencia a la tracción de 931 kg/cm², un módulo de tracción de 28.940 kg/cm² y un alargamiento de 9,1%. A 200^o, la resistencia a la tracción de la película fué de 476 kg/cm², el

500.-

505.-

510.-



515.- módulo de tracción fué de 13.370 kg/cm². y el alargamiento % fué de 6,1%. La pérdida de peso de la película, después de 100 horas a 200°, fué de 0,82%. A 220°, la pérdida de peso fué de 1,23% y a 240°, la pérdida de peso fué de 1,45%. Cuando se usó meta-fenilendiamina como constituyente amina, la resistencia a la tracción a temperatura ambiente de la película resultante fué de 546 kg/cm², el módulo de tracción 520.- fué de 32.340 kg/cm². y el alargamiento fué de 2%.

525.- Las películas hechas de dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico y dianhidrido del 1,2,3,4-butano tetracarboxílico y diversas diaminas tenían temperaturas de fusión de más de 410° y eran flexibles al ensayarlas doblando la película en 180°. Tales películas incluyen las hechas de dianhidrido meso-1,2,3,4-butano tetracarboxílico y de 4,4'-diaminodifenilmetano, éter 4,4'-diamino difenílico, meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, benzidina, ácido 3,5-diaminobenzoico y orto-bianisidina, así como el producto de reacción de 530.- dianhidrido dl 1,2,3,4-butano tetracarboxílico con 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenileter, meta-fenilendiamina, benzidina, y una mezcla al 50-50 de benzidina y éter 4,4'-diamino difenílico.

Ejemplo 14.-

535.- Como se ha señalado antes, el dianhidrido del ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico sustituido puede usarse en relación con el presente invento. Se preparó dianhidrido 2-metil-1,2,3,4-butano tetracarboxílico agitando y calentando a 55° una mezcla de 866 partes de ácido nítrico al 70%, 0,9 partes 540.- de meta-vanadato amónico y una parte de polvo de cobre. Manteniendo la temperatura de reacción a 55-60° por enfriamiento externo, se añadieron 200 partes de anhídrido 1-metil- Δ 4-

336399



545.- tetrahidro ftálico en porciones durante un período de 90 minutos. La mezcla fué mantenida a 55-60° durante otras cuatro horas, se enfrió a 5° y se agitó a esta temperatura durante 15 minutos. El producto cristalino fué separado por filtración desde la mezcla de reacción fría y secado a presión reducida. Se obtuvo un total de 156 partes de producto ácido, lo que corresponde a un rendimiento del 52% del teórico.

550.- El citado producto (90 partes) fué hervido suavemente con 200 partes de anhídrido acético durante 30 minutos. La mezcla de reacción fué enfriada a temperatura ambiente, filtrada, lavada con éter y secada en el vacío. El rendimiento de dianhidrido puro fué de 50 partes o sea el 77% del teórico.

555.- El equivalente neutro, determinado por valoración, fué de 53,5 (la teoría es 53,0). El punto de fusión del nuevo dianhidrido resultó ser de 174°. El contenido real de carbono % resultó ser de 50,83, comparado con un valor calculado de 50,94. El hidrógeno real fué de 3,76% contra un valor calculado de 3,77%.

560.- Cuando este material fué hecho reaccionar con oxidianilina y se preparó una película de poliimida a partir de él, se vió que la película curada era flexible y que, después de una hora a 200°, tenía una pérdida de peso de 0,73%. Después de una hora a 220°, la pérdida de peso fué de 0,16% y, después de una hora a 240°, la pérdida de peso fué de 0,79%.

Ejemplo 15.-

570.- Se preparó dianhidrido 2,3-dimetil-1,2,3,4-butano tetracarboxílico por el método siguiente. Durante un período de 3 horas, se introdujeron 12,1 partes de ozono en una solución vigorosamente agitada de 45 partes de anhídrido 1,2-dimetil- \triangle ⁴-tetrahidroftálico y 500 partes de ácido fórmico del 90%.



La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 25-30° por enfriamiento exterior.

575.- Se añadieron entonces 75 partes de agua, se calentó la mezcla de reacción a reflujo y se añadieron 100 partes de una solución al 30% de peróxido de hidrógeno. La mezcla se calentó a reflujo durante una hora, después de cuyo período dió un ensayo en negativo del peróxido. La mezcla fué

580.- enfriada a temperatura ambiente y los cristales del ácido que se habían formado se separaron por filtración y se secaron al aire.

El ácido puro (21 partes) se hirvió durante 30 minutos con 50 partes de anhídrido acético y, finalmente, se enfrió a 5°. El dianhidrido puro que se formó se filtró, se lavó con éter seco y se secó en el vacío. Se obtuvieron 10 partes del producto que tenía un equivalente de neutralidad de 56,3 (el teórico es 56,5).

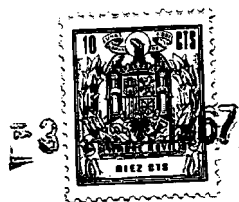
585.- El análisis de este anhídrido señaló 4,30% de hidrógeno contra un valor calculado de 4,03%. El carbono hallado fué de 52,89% contra un valor teórico de 53,09. El punto de fusión fué de 213°.

590.- Una poliimida preparada haciendo reaccionar este material con oxidianilina era flexible y, después de 100 horas a 200°, tuvo una pérdida de peso de 0,94%. Después de 100 horas a 220°, la pérdida de peso fué de 1,1% y, después de 100 horas a 240° la pérdida de peso fué de 0,63%.

Ejemplo 16.-

600.- Se preparó dianhidrido 1,2,3,4-pentano tetracarboxílico por el siguiente procedimiento. Se obtuvieron 86 partes de ácido 1,2,3,4-pentano tetracarboxílico por la oxidación de anhídrido 3-metil- \triangle ⁴-tetrahydroftálico. Este se con-

336399



virtió en el dianhidrido puro correspondiente de la misma manera ya descrita antes con un rendimiento global de 80%.

605.- El equivalente de neutralidad resultó ser de 53,2 (el teórico es 53,0).

El porcentaje de hidrógeno encontrado fué de 3,70% contra un teórico de 3,77%, mientras que el carbono real fué de 50,68% contra un valor calculado de 50,94%.

610.- Una poliimida hecha haciendo reaccionar este material con oxidianilina resultó tenaz y flexible en forma de película. La pérdida de peso después de 100 horas a 200° fué de 1,03%, a 220°, 1,04% y a 240°, 0,55%

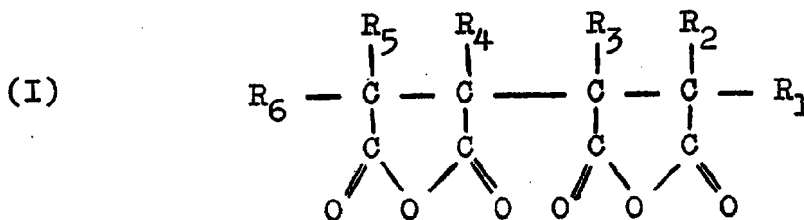
615.- El presente invento proporciona materiales según se han descrito que son útiles como adhesivos, con fines de recubrimiento y como películas y otras estructuras. Se caracterizan particularmente por su resistencia a las temperaturas elevadas y por sus excelentes propiedades eléctricas.

N O T A.-
=====

620.- 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:

1º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliimididas, caracterizadas por hacer reaccionar al menos un an-

625.- hidrido representado por la fórmula

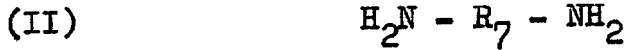


630.- donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ están seleccionados de H, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos aromá-

336399



uticos y grupos aromáticos sustituidos, y al menos una diamina que tiene la fórmula



635.- donde R_7 es un grupo orgánico divalente que contiene al menos 2 átomos de carbono.

2º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicho anhídrido es dianhídrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico.

3º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicha 640.- diamina es metilendianilina.

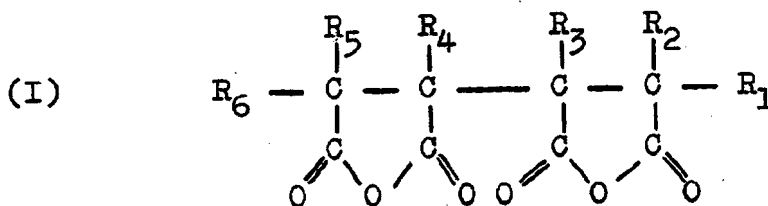
4º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicha diamina es oxidianilina.

5º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicha diamina es benzilina.

645.- 6º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicha diamina es fenilendiamina.

7º.- Mejoras introducidas en la preparación de polímidas, caracterizadas por hacer reaccionar al menos un anhídrido representado por la fórmula

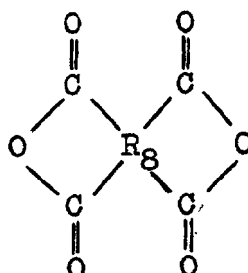
650.-



donde R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 se seleccionan de H, grupos

655.- alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos aromáticos, y grupos aromáticos sustituidos y al menos otro anhídrido representado por la fórmula

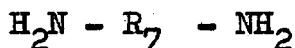
660.- (II)





donde R₈ es un radial orgánico tetravalente que contiene por lo menos dos átomos de carbono seleccionados de grupos

665.- alifáticos, cicloalifáticos, eterocíclicos y aromáticos sustituidos y sin sustituir, y combinaciones de tales grupos, y al menos una diamina que tiene la fórmula



donde R₇ es un grupo orgánico divalente que contiene al menos dos átomos de carbono.

670.-

8º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicho otro anhídrido es dianhídrido piromelítico.

9º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicho otro anhídrido es dianhídrido benzofenona-tetracarboxílico.

675.-

10º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicho otro anhídrido es dianhídrido de para-fenilen-bis(trimelita-to).

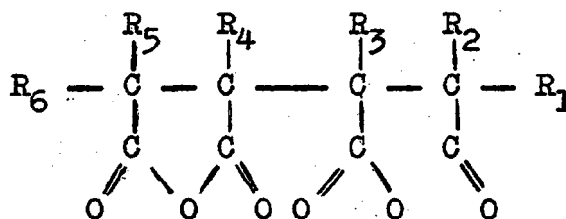
11º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicha diamina es metilendianilina.

680.-

12º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicha diamina es fenilendiamina.

13º.- Mejoras según el punto 7º, según las cuales dicha diamina es oxidianilina.

685.- 14º.- Mejoras introducidas en la preparación de poliamida ácido, caracterizadas por hacer reaccionar por lo menos un anhídrido representado por la fórmula



690.-

donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ están seleccionados de entre

336399



H, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos aromáticos y grupos aromáticos sustituidos y al menos una diamina que tiene la fórmula



donde R_7 es un grupo orgánico divalente que contiene por lo menos dos átomos de carbono.

152.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE POLIIMIDAS", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 700 líneas.

700.-

Madrid, = 3 FEB. 1967