

339454



339454

MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
"UNA SOLUCION DE POLIAMIDA-ACIDO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

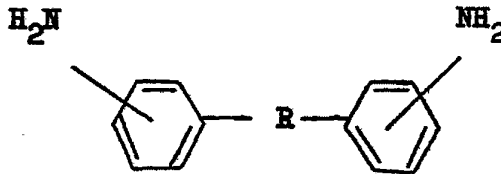
(P. 2.680.- CG.)
(Dkt.- RDGD-207)



339454

Este invento se refiere a composiciones de polímeros sintéticos y a métodos para preparar tales materiales. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para hacer una solución de poliamida-ácido que comprende

- 5.- (1) disolver una mezcla de ingredientes que comprende (a) al menos un dianhidrido de benzofenona (por ejemplo, dianhidrido ácido de 2,2',3,3'-, 2,3,3',4'-, 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico), (b) al menos una diamina elegida del grupo que comprende la m-fenilendiamina, y diaminas que tienen
- 10.- la fórmula:



- 15.- en la que R es un radical divalente elegido del punto consistente en alcoholeno C₁₋₃, -C(=O)- , -O- y -S(=O)(=O)- , y (c) un aditivo elegido del grupo consistente en (i) una sal amónica de un ácido monocarboxílico alifático saturado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, (ii) una sal amónica de un ácido monocarboxílico aromático, y (iii) un ácido orgánico fuerte,
- 20.- en un disolvente anhidro elegido del grupo que consiste en mezclas de cresol-fenol y cresol, y (2) dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 40°C, por ejemplo, desde 20°C hasta temperaturas ambientes, tales como 25 a 30°C, para formar la poliamida-ácido sustancialmente
- 25.- te libre de cualesquiera grupos poliimida derivados de la



1967

339454

poliamida ácido.

- 30.- La Patente norteamericana N^o. 3.179.614 expedida el 29 de Abril de 1.965 describe una clase de resinas que comprenden resinas de poliamida-ácido que son preparadas generalmente por la reacción de un dianhidrido de un ácido tetracarboxílico con varias diaminas. El dianhidrido más ampliamente usado es el dianhidrido piromelítico, aunque esta Patente describe otros varios dianhidridos. De acuerdo con esta Patente, el dianhidrido y la diamina son hechos reaccionar en presencia de un número de disolventes orgánicos
- 35.- citados para los reactivos y la amida-ácido polímero intermedia. Además, esta Patente, enuncia la necesidad de emplear disolventes para la reacción que son relativamente costosos y que no están disponibles fácilmente.
- 40.- Si se usa cresol como disolvente en la preparación de una poliamida-ácido a partir de un dianhidrido tal como dianhidrido de benzofenona y una diamina, la mezcla debe calentarse a una temperatura elevada de, por ejemplo, 100-160°C para hacer reaccionar el dianhidrido y la diamina, ya
- 45.- que los productos de reacción no son solubles en este disolvente a temperatura ambiente. Sería deseable formar tal poliamida-ácido en un disolvente de cresol si el polímero permaneció soluble a temperatura ambiente y mostró una baja viscosidad en solución para permitir el uso de la solución
- 50.- con fines de recubrimiento. Después de dar forma o recubrir un sustrato, la poliamida-ácido se convertiría fácilmente a la forma de poliimida por medios químicos o térmicos para dar productos que tienen una resistencia excelente a los disolventes y resistencia a fluir a temperaturas elevadas.
- 55.- Inesperadamente se ha descubierto que es posible pre-

339454



- parar tales resinas solubles de poliamida-ácido en disolventes anhidros de los distintos cresoles, por ejemplo, orto-, meta-, y para-cresol, y mezclas de cresol-fenol sin necesidad de usar calor, que muestran una baja viscosidad en solución y que están sustancialmente libres de cualesquiera grupos poliimida. El cresol disponible comercialmente a partir del alquitrán de hulla es una mezcla de isómeros, líquida a temperatura ambiente y que es un disolvente ideal para nuestro procedimiento. La gama para las mezclas de cresol-fenol puede variarse ampliamente hasta aproximadamente 75% de fenol en dichas mezclas. Y lo que es igualmente importante, es posible utilizar tal disolvente relativamente barato para hacer la resina de poliamida-ácido en solución y para llevar a cabo la reacción rápidamente a temperatura ambiente por la adición del aditivo antes mencionado. La solubilidad y la baja viscosidad en solución del sistema aditivo polímero tiene como resultado una capacidad mejorada para impregnar materiales porosos, el más fácil recubrimiento de alambres por medio de hileras, etc., con un contenido de sólidos elevado.
- 60.-
- 65.-
- 70.-
- 75.-

Los anteriores resultados eran enteramente inesperados y en ningún modo podían predecirse porque se había creído que se debía observar un ciclo de calentamiento cuidadosamente controlado con el sistema disolvente de cresol en la fabricación de la resina de poliamida-ácido ya que la resina es insoluble en tal disolvente a temperatura ambiente.

80.-

Se ha descubierto inesperadamente que la poliamida-ácido permanece soluble en un disolvente de cresol o cresol-fenol, incluso a temperatura ambiente, y tiene una baja viscosidad en solución si incorporamos en el disolvente como adi-

85.-

- 5 - 339454



tivo una sal amónica de un ácido alifático monocarboxílico que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, de la fórmula $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, en la que R es un radical hidrocarbonado monovalente, por ejemplo, formiato amónico, acetato amónico, propionato amónico, 90.- butirato amónico, o valerianato amónico, o una sal amónica de un ácido monocarboxílico aromático tal como benzoato amónico, o toluato amónico. Tal aditivo puede incorporarse también por su preparación como una parte integral del procedimiento o por la adición de sus partes componentes en el disolvente. 95.-

Se ha encontrado, también inesperadamente, que se obtienen similares resultados beneficiosos cuando se incorpora en el disolvente como aditivo un ácido orgánico fuerte que es soluble en el disolvente y que tiene una constante de disociación de al menos 5×10^{-2} medida en un sistema acuoso, tal como 100.- ácido metano sulfónico, ácido tricloroacético, etc. Por ejemplo, se ha hallado que por adición de 0,5 a 2,5 moles de dicha sal amónica o ácido orgánico fuerte a un mol del dianhidrido, se puede aumentar la miscibilidad de la poliamid-ácido formada con el disolvente de cresol o cresol-fenol obteniéndose por 105.- tanto una solución homogénea, transparente, sin que se afecte perjudicialmente la capacidad de uso de tales soluciones para los fines proyectados.

Es asimismo importante que se emplee dianhidrido de benzofenona con la diamina a fin de obtener los resultados finales deseados antes mencionados. Si en vez de emplear estos dianhidridos se usa dianhidrido piromelítico (que es el dianhidrido preferido en la Patente norteamericana antes mencionada N.º. 3.179.614) con el aditivo anterior en un disolvente 110.- de cresol o cresol-fenol, los reactivos no son solubles en la 115.-



mezcla antes mencionada y precipitan, o el producto de reacción no da una solución de recubrimiento deseable.

- Para llevar a cabo la reacción, es preferible añadir la diamina al dianhídrido y el aditivo disueltos en el disolvente de cresol o cresol-fenol y dejar que la mezcla repose ventajosamente con agitación a temperatura ambiente, empleando refrigeración si fuese necesario para mantener la temperatura de la mezcla por debajo de 40°C para impedir la formación de poliimida. El uso de un procedimiento continuo para fabricar estas poliamidas-ácido es especialmente ayudado por el uso del aditivo en el disolvente para aprovechar la solubilidad de los reactivos y de la poliamida-ácido intermedia en el disolvente y el bajo costo del mismo.

- Se ha encontrado que varias diaminas son útiles para reaccionar con los dianhídridos anteriormente descritos. De los distintos diaminobencenos, la m-fenilendiamina dará polímeros con los anhídridos carbonilftálicos que son solubles en los disolventes fenólicos. De las distintas diaminas binucleares, aquellas diaminas en las cuales un grupo 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 poliméricos con los dianhídridos que son solubles en el disolvente fenólico. Ejemplos típicos de tales diaminas son las distintas orto-, meta- y para-oxidianilinas isómeras, por ejemplo, 2,2'-oxidianilina; 3,3'-oxidianilina; 4,4'-oxidianilina; 2,3'-oxidianilina; 2,4'-oxidianilina; 3,4'-oxidianilina, etc.; las alcoholendianilinas, especialmente aquellas en las cuales el grupo alcohileno tiene de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, metilendianilina, etilidendianilina, etilendianilina, propilidendianilina,



lina, propilendianilina, etc., con inclusión de los distintos isómeros orto-, meta-, y para-, de las mismas, los distintos isómeros orto-, meta- y para-, de la diamino-benzofenona, y los distintos isómeros orto-, meta- y para-, de la sulfonil-dianilina. De estas diaminas, las más fácilmente disponibles son la m-fenilendiamina (m-PDA), la 4,4'-oxidianilina (ODA), la 4,4'-metilendianilina (MDA), y la 4,4'-sulfonil-dianilina.

La temperatura inicial, antes de la adición de la diamina deberá ser aproximadamente igual o inferior a la temperatura ambiente.

Después de la adición de la diamina, la temperatura asciende normalmente de 10 a 15°C, debido al hecho de que la reacción es exotérmica. A estas temperaturas, la reacción de adición para formar la poliamida-ácido se completa usualmente al cabo de unos 30 minutos a 1 hora, como se observa por el aumento en la viscosidad en la mezcla de reacción. La reacción de ciclización para formar las imidas poliméricas tiene lugar ventajosamente a una temperatura de aproximadamente

125-300°C para formar una película flexible y transparente cuando es vertida sobre un sustrato de vidrio. Al aplicar recubrimientos o depositar películas a partir de solución, las temperaturas usadas para eliminar el disolvente deben elevarse gradualmente para obtener recubrimientos y películas lisos.

De los distintos dianhidridos, el preferido y más fácilmente disponible es el dianhidrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico. Estos anhídridos pueden fabricarse en la forma descrita en la Patente norteamericana número 3.078.279, de McCracken y col.



- Para la formación de los productos poliméricos, solamente se requiere mezclar uno o más de los dianhidridos con una o más de las aminas antes mencionadas y con uno de los aditivos antes citados, en presencia de un disolvente líquido de cresol o cresol-fenol; entrarán en solución rápidamente y se verá que reaccionan en un corto período de tiempo para producir una solución de amida-ácido polimérica que permanece líquida y homogénea a temperatura ambiente. Este polímero tiene usualmente una viscosidad intrínseca de 0,18 a 0,30 a temperatura ambiente, medida en el disolvente usado para hacer la poliamida ácido. Si se desea, puede usarse una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno, en el recipiente de reacción para retrasar la oxidación de las aminas a fin de producir polímeros de color más claro. Pueden usarse monoaminas tales como anilina, p-bifenilamina, bencilamina, o anhídridos de un ácido dicarboxílico tal como anhídrido ftálico o anhídrido maleico u otros materiales reactivos, con las 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 reaccionar con cualquier ligero exceso de la diamina o el dianhidrido usados inicialmente.
- 180.-
- 185.-
- 190.-
- 195.-

- La cantidad de disolvente usada debe ser suficiente para producir una solución homogénea con los reactivos y el poliamida-ácido, y sin embargo no ser demasiado viscosa a fin de no causar problemas de manejo. Si se utiliza demasiado disolvente, se reducen las ventajas de coste sobre los otros disolventes más caros. Las concentraciones óptimas están en la gama de 5-40% en peso de polímero, y 60-95% en pe-
- 200.-
- 205.-



so de mezcla disolvente, basados en el uso final.

A fin de que los expertos en la técnica puedan comprender mejor como puede ser puesto en práctica el invento, los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no con

210.- fines limitativos. Todos los porcentajes son en peso, excepto los indicados de otra forma. Se mantuvieron condiciones anhidras en todo momento.

EJEMPLO I

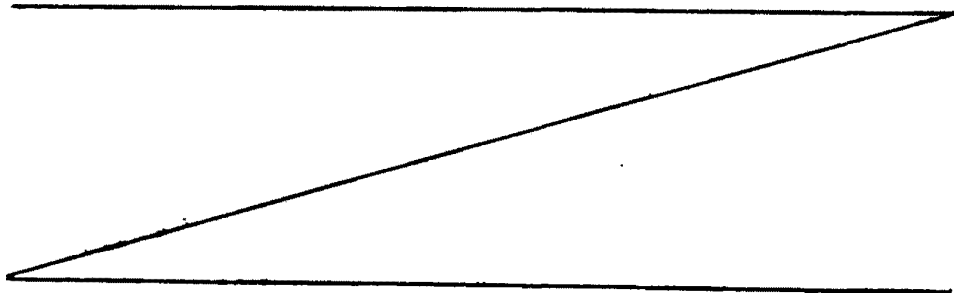
En este ejemplo se pesaron 0,733 grs. de acetato amónico de calidad para reactivos, el aditivo, en un matraz seco y se añadieron 9,352 grs. de una solución al 17% en peso de dianhidrido de benzofenona (BPDA) en cresol seco. La mezcla se calentó ligeramente para acelerar la disolución de la sal, y se enfrió luego a temperatura ambiente. Se añadieron a la mezcla 5,909 grs. de metilendianilina (MDA) al 16,7% en peso en cresol y la mezcla se agitó con un agitador magnético en el matraz taponado en presencia de una atmósfera de nitrógeno anhidro. No se observó precipitado de ninguna clase. La elevación exotérmica de la temperatura se controló para mantenerla por debajo de aproximadamente 40°C durante un período de 1 hora, produciéndose una solución de poliamida-ácido viscosa-transparente, de color amarillo pálido, sustancialmente libre de grupos poliimida. Una muestra de esta solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante 2 min. a 250°C para dar una película de poliimida insoluble, flexible y tenaz.

EJEMPLOS 2-9

En estos ejemplos, se siguió el mismo proceso que en el ejemplo 1, para formar soluciones de poliamida-ácidos. Nuevamente se tuvo cuidado de contrarrestar la formación



- de calor en la reacción y para mantener la temperatura tan próxima a la temperatura ambiente (aproximadamente 23-28°C) como fué posible. En el ejemplo 8 se empleó dianhidrido pirromelítico (PMDA) en lugar de BPDA y en él se muestra la
- 240.- dificultad de usar el PMDA en lugar de BPDA en el disolvente aditivo-fenólico como se evidencia por el hecho de que la reacción de la poliamida-ácido intermedia produce precipitado, no produciéndose por tanto una solubilización eficaz a temperatura ambiente. La siguiente Tabla I muestra los
- 245.- ingredientes y las proporciones usadas de los mismos, y la clase de la película que se derivó por vertido de la solución de resina intermedia sobre un sustrato de vidrio durante aproximadamente 2 min. a una temperatura de 250°C para volatilizar el disolvente y para formar el producto final
- 250.- de poliimida. Los ejemplos 2, 6, 7 y 8 emplean metafenilendiamina (m-PDA). Los ejemplos 3 y 4 emplean metilendianilina (MDA), mientras que los ejemplos 5 y 9 emplean oxidianilina (ODA). Se observará que la película formada en el
- 255.- ejemplo 6 era tenaz e insoluble, pero no tan flexible como la película de los ejemplos 2-5. En el ejemplo 7, se obtuvo una solución transparente, pero no se vertió subsiguientemente película sobre un sustrato de vidrio. En el ejemplo 9, el disolvente fué una mezcla de 65% de fenol y 35% de cresol, mientras que se empleó cresol en los ejemplos 1-8.





260.-

T A B L A 1

	<u>Ejemplo</u>	<u>A</u> <u>Aditivo</u>	<u>B</u> <u>Dianhidrido</u>	<u>C</u> <u>Diamina</u>	<u>Relación molar</u> <u>A/B/C</u>
	2	Benzoato amónico	BPDA	m-PDA	2/1/1,03
265.-	3	Benzoato amónico	BPDA	MDA	2/1/1,03
	4	Acetato amónico	BPDA	MDA	1,9/1/1,01
270.-	5	Acetato amónico	BPDA	ODA	1,5/1/1,05
	6	Formiato amónico	BPDA	m-PDA	2/1/1,03
	7	Valerianato amónico	BPDA	m-PDA	1,5/1/1,5
275.-	8	Benzoato amónico	PMDA	m-PDA	1,5/1/1,03
	9	Benzoato amónico	BPDA	ODA	1/1/1,04
280.-	<u>Ejemplo</u>	<u>% en peso de polímero en solución libre de sal</u>	<u>Solubilización efectiva a temperatura ambiente.</u>	<u>Película curada</u>	
	2	20,0	si	Flexible	
	3	17,0	si	Flexible	
285.-	4	16,9	si	Flexible	
	5	16,9	si	Flexible	
	6	20,0	si	no flexible	
	7	20,0	si	no se vertió película	
290.-	8	20,0	no	---	
	9	20,0	si	Flexible	

339454 16



EJEMPLO 10

- En este ejemplo se añadieron 0,365 grs. de benzoato amónico sólido, el aditivo, a una solución de 10,138 grs. de BPDA al 17% en peso en cresol. La mezcla se calentó ligeramente para disolver la sal y se añadió una solución en cresol de 6,368 grs. de MDA al 16,7% en peso. La mezcla se agitó bien y se la dejó reposar a temperatura ambiente. Las relaciones molares de ingredientes en esta etapa fueron sal/-
- 295.- BPDA/MDA = 0,49/1,0/1,01. Después de 2 horas no se había formado precipitado, pero al cabo de 16 horas la masa completa era un sólido céreo. Se añadieron 0,16 grs. más de MDA en cresol al 16,7% en peso para ajustar la estequiometría de los monómeros al 3% de diamina en exceso, y se añadieron otros
- 300.- 0,38 grs. de benzoato amónico sólido al matraz para ajustar la relación molar de sal/BPDA a 1/1. El benzoato amónico sólido que se encontraba sobre la superficie del material céreo empezó a solubilizar la pasta subyacente y después de aproximadamente media hora, la masa completa se había transformado
- 305.- en una solución homogénea, moderadamente viscosa. Se vertió una muestra de esta solución sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante 2 min. a 250°C para dar una película de poliimida tenaz, flexible e insoluble.
- 310.-

EJEMPLOS 11-13

- 315.- En estos ejemplos, las soluciones de poliamida-ácido se hicieron de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, pero con m-PDA como diamina y benzoato amónico como aditivo. Las cantidades de material, sus relaciones molares y sus viscosidades en solución después de almacenaje de las soluciones
- 320.- durante varios días a temperatura ambiente se dan en la Tabla 2.

33945418



T A B L A 2

325.-	<u>Ejemplo</u>	A <u>Benzoato amónico (g)</u>	B <u>BPDA (g)</u>	C <u>m-PDA (g)</u>
	11	0,831	1,863	0,642
	12	1,274	1,958	0,676
	13	1,689	1,970	0,676

330.-	<u>Ejemplo</u>	<u>Cresol (g)</u>	<u>Relación molar A/B/C</u>	<u>Viscosidad en solución 25°C (centistokes)</u>
	11	10,02	1/1/1,03	12,850
	12	10,53	1,51/1/1,03	1,256
335.-	13	10,58	1,99/1/1,023	0,618

Después de reposar, a temperatura ambiente durante 3 días, no se había formado precipitado de ninguna clase en ninguna de las soluciones. Las tres soluciones dieron películas tenaces, flexibles e insolubles cuando se curaron 2

340.- min. a 250°C.

EJEMPLO 14

En este ejemplo se añadieron 4,8853 grs. de ácido benzoico de calidad para reactivos a un matraz de 10 ml. Luego se hizo burbujear amoníaco gaseoso seco a través del ácido benzoico, dando como resultado una reacción exotérmica que formó benzoato amónico. Después de aproximadamente 15 min. de burbujeo con amoníaco, el matraz comenzó a enfriarse. En este momento se pesó el matraz, y se encontró que el contenido había aumentado de peso a 5,5390 grs. indicando que la

345.- reacción para formar benzoato amónico se había completado en

350.-

339454



1967.

- un 99,5%. Entonces se añadieron al matraz 6,444 grs. de BPDA y 20 grs. aproximadamente de cresol seco que había sido previamente destilado. El contenido del matraz fué calentado suavemente con agitación hasta que se formó una solución transparente amarillo pálido. Después de que se hubo enfriado el matraz a temperatura ambiente se añadieron 2,2268 grs. de m-PDA disueltos en cresol seco para formar una solución ligeramente viscosa, transparente, de poliamida-ácido.
- 355.- El peso total de cresol en esta solución final fué de 34,7 grs. La relación molar de aditivo/dianhidrido/diamina fué de 2/1/1,03. Un sustrato de vidrio recubierto con la solución y calentado a 250°C durante 4 min. produjo una película de poliimida flexible y transparente.

EJEMPLOS 15-18

- 365.- En los ejemplos 15-17 el dianhidrido y la diamina se añadieron a disolventes de cresol separados y se dejó enfriar a temperatura ambiente. En los ejemplos 15 y 16 el aditivo, un ácido orgánico fuerte como se describió antes, se añadió a la solución de dianhidrido, mientras que en el ejemplo 17 el agente de control se añadió a la solución de diamina. La solución de diamina se añadió luego a la solución de dianhidrido. En el ejemplo 15 se empleó también una atmósfera de nitrógeno anhidro. Se vertió una muestra de cada solución sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante 2 min. a 250°C para obtener una película de poliimida tenaz, flexible e insoluble. En el ejemplo 18 la mezcla disolvente tenía una composición de 65% de fenol y 35% de cresol. Se vertió una muestra de la solución del ejemplo 18 sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante 4 min. a 250°C para obtener una película de poliimida tenaz, fle-
- 370.-
- 375.-
- 380.-



xible e insoluble. La Tabla 3 muestra los materiales y sus relaciones molares.

T A B L A 3

	A	B	C	Relación molar	
385.-	<u>Ejemplo</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Dianhidrido</u>	<u>Diamina</u>	<u>A/B/C</u>
	15	Acido metano sulfónico	BPDA	m-PDA	2/1/1,08
	16	Acido tricloroacético	BPDA	m-PDA	2,5/1/1,02
390.-	17	Acido tricloroacético	BPDA	m-PDA	2,5/1/1,02
	18	Acido tricloroacético	BPDA	ODA	2,09/1/1,04

395.-	<u>Ejemplo</u>	<u>% en peso de sólidos ref^o. al peso de aditivos</u>	<u>Solubilización efectiva a temperatura ambiente</u>	<u>Película curada</u>
	15	20	si	Flexible
	16	20	si	Flexible
400.-	17	20	si	Flexible
	18	20	si	Flexible

Aunque la utilidad de las soluciones polímeras del presente invento se ha descrito en lo que antecede principalmente con fines de aplicaciones como películas flexibles, debe comprenderse que estos polímeros pueden usarse en otras aplicaciones adecuadas para tales composiciones. Así, estas resinas de poliamida-ácido pueden convertirse en poliimidas y emplearse como aislamiento sobre un núcleo conductor. Adicionalmente, estas poliimidas pueden emplearse sobre un núcleo conductor, recubierto previamente con otro polímero, o viceversa, para dar recubrimientos

339454



- aislados, estratificados sobre el alambre a fin de mejorar las propiedades del aislamiento. Pueden usarse también como barnices de inmersión para impregnar bobinas de alambre
- 415.- previamente aislado, es decir, en los rotores o inductores de motores y generadores. Estas resinas pueden usarse asimismo en composiciones de polvo de moldeo por mezclado con diversas cargas, por ejemplo, harina de madera, tierra de diatomáceas, carbones, sílice, granos abrasivos, por ejemplo,
- 420.- carborundo, polvo de diamante, etc. Estos polímeros se usan también en la preparación de fibras, como impregnantes, y materiales de unión para estratificados metálicos y fibrosos, etc. Los polímeros en forma de película son adecuados como dieléctrico en la fabricación de condensadores y como
- 425.- aislante de ranuras de motores.

- Se ha encontrado que de acuerdo con el procedimiento aquí descrito, es posible sintetizar poliamida-ácidos completamente aromáticos en sistema fenólico-aditivos baratos sin recurrir a ningún calentamiento. Este simple procedimiento
- 430.- directo permite la preparación de soluciones de recubrimiento que se preparan fácilmente, y en las cuales puede ajustarse fácilmente la viscosidad del disolvente a voluntad para control por variación en la cantidad del aditivo y permitir por tanto una mayor flexibilidad en la aplicación a superficies de vidrio y metal. Como no se requiere
- 435.- calentamiento sustancialmente, puede aplicarse una técnica muy simple de mezclado para producir una solución polimera utilizable para aglomerar fibras de vidrio, para fabricar estratificados y para recubrir sustratos metálicos
- 440.- utilizables como películas eléctricas y térmicamente aislantes.

339454¹⁸

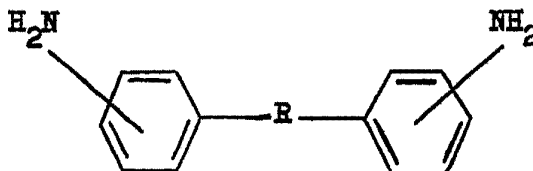


N O T A.-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en

445.- España, por veinte años, son los siguientes:

1^o.- Un procedimiento de fabricación de una solución de poliamida ácido que comprende (1) disolver una mezcla de ingredientes que consisten en (a) al menos un dianhidrido de benzofenona, (b) m-fenilendiamina o una diamina que
450.- tiene la fórmula:



455.- o una mezcla de las mismas, en la que R es un alcoholeno C₁₋₃, $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$, -O- , ó -S- , y (c) un aditivo, siendo dicho aditivo (i) una sal amónica de un ácido monocarboxílico alifático saturado que tiene de 1-5 átomos de carbono, (ii) una sal amónica de un ácido monocarboxílico aromático, o (iii)
460.- un ácido orgánico fuerte, en cresol o mezclas de cresol-fenol, y (2) dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 40°C para formar la poliamida-ácido sustancialmente libre de cualquier resina de poliimida.

465.- 2^o.- Un procedimiento según el punto 1^o, en el cual la diamina es m-fenilendiamina, 4,4'-metilendiamina, o 4,4'-oxidianilina.

3^o.- Un procedimiento según los puntos 1^o ó 2^o, en el cual el dianhidrido de benzofenona es dianhidrido del ácido
470.- 3,3', 4,4'-benzofenona tetracarboxílico.

339454



1967

42.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 12-32, en el cual el aditivo es ácido metano-sulfónico, ácido tricloroacético, acetato amónico o benzoato amónico.

475.-

52.- "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA SOLUCION DE POLIAMIDA-ACIDO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 477 líneas.

Madrid, 18 ABR. 1967