

№ 339.947



339947

MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
"DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.682.- CG.)
(Dkt.- 8DI-26.-)



339947

Este invento se refiere a nuevas y útiles composiciones de materia. Más particularmente, se refiere a composiciones de ácido poliámico que se disuelven en disolventes relativamente baratos las cuales, gracias a ciertos aditivos, dan recubrimientos protectores y eléctricamente aislantes, uniformes, lisos que contienen grupos imida en su estado curado.

5.-

Es bien conocido por los expertos en la técnica que los dianhidridos aromáticos y las diaminas aromáticas reaccionan bajo condiciones adecuadas en disolventes orgánicos polares para dar productos intermedios solubles de elevado peso molecular que pueden convertirse ulteriormente por calor en polímeros infusibles, insolubles, que tienen una buena estabilidad térmica. Tales polímeros se describen, por ejemplo, en muchas patentes norteamericanas incluyendo entre otras la

10.-

15.-

3.179.614; 3.179.630; 3.179.633; 3.179.634; 3.179.635 y 3.190.856. La naturaleza altamente aromática de los materiales de partida para tales composiciones necesita generalmente el uso de disolventes relativamente caros, tales como N,N-dimetil formamida; N-metil-2-pirrolidona, y N,N-dimetil acetamida y similares en la preparación de esmaltes para alambre a partir de las composiciones. Se han discutido varios esfuerzos en la técnica anterior con el fin de preparar ácidos poliámicos en disolventes de menor coste tales como cresol y similares. Entre tales esfuerzos de la técnica anterior está el

20.-

25.-

descrito en la patente india 90.892 en el cual se usa una ami-



na terciaria tal como piridina junto con un disolvente de
cresol en la preparación de un esmalte para alambre. Sin em-
bargo, se ha encontrado que cuando tales materiales se uti-
lizan como materiales de recubrimiento para conductores eléc-
30.- tricos y similares, los recubrimientos resultantes no son
aceptables debido a su aspereza y discontinuidad. Los conduc-
tores esmaltados que no son uniformes y que tienen una super-
ficie áspera, no pueden ser manipulados por el equipo de de-
vanado automático ya que tienen lugar fácilmente daños sobre
35.- su superficie durante esta operación

De lo anterior se desprende que hay necesidad de mate-
riales de ácido poliámico que en forma de solución o esmalte
en disolventes baratos puedan usarse para dar recubrimientos
uniformes y lisos, para estructuras de base tales como con-
40.- ductores eléctricos y similares, y es un primer objeto del
presente invento proveer tales composiciones.

Brevemente, el presente invento se refiere a materiales
de ácido poliámico que son preparados, por ejemplo, por reac-
ción en un disolvente adecuado, de un dianhidrido y una dia-
45.- mina, añadiéndosele al material como se describe después, una
amina terciaria que contenga grupos hidroxilo o grupos éster
o ambas cosas, grupos hidroxilo y éster, o mezclas de tales
aminas para dar soluciones polímeras utilizando disolventes
relativamente baratos tales como cresol y similares, incluyen-
50.- do ácido cresílico, llamado en lo que sigue cresol, así como
fenol y mezclas de cresol y fenol, que tienen buena vida en
almacén y que cuando son aplicados a estructuras de base ta-
les como conductores eléctricos proporcionan recubrimientos
continuos, uniformes y lisos, útiles como aislamiento eléc-
55.- trico y con otros propósitos protectores.



En ciertos casos puede añadirse un compuesto amónico como agente de control de la viscosidad. Tales compuestos amónicos son de la clase del amoniaco o sales amónicas de ácidos orgánicos monocarboxílicos de la fórmula:

60.-



en la cual R es un radical hidrocarbonado monovalente (por ejemplo alcohol, arilo, alcarilo y aralcohol), tal como formiato amónico, acetato amónico, propionato amónico, butirato amónico, benzoato amónico, etc.

65.-

El invento se aplica asimismo a ácidos poliámicos que pueden haberse preparado en disolventes más caros pero que después de la preparación son disueltos en los disolventes junto con aditivos como se muestra.

70.-

Aquellas características del invento que se tienen por nuevas se muestran con particularidad en las reivindicaciones anejas a esta memoria. El invento, sin embargo, se comprenderá mejor considerando la siguiente descripción.

75.-

Las aminas terciarias que contienen grupos hidroxilo o alcohol o grupos acetato o ambos, pueden expresarse como sigue:

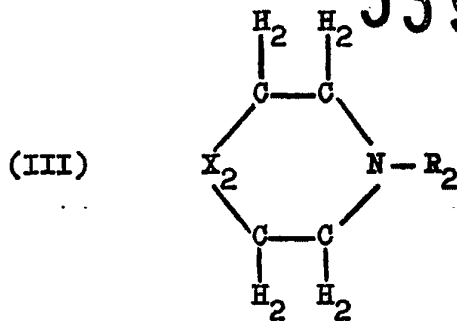


en la cual m va de 1-3; Y es un radical alcoholeno que tiene al menos 2 y hasta 5 átomos de carbono; X es $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}''$ y

80.-

R'' es hidrógeno, alcohol, alcarilo, aralcohol y arilo, o

28 FEB 1967
339947



85.-

en la cual X_2 es $\begin{matrix} | \\ O \\ | \end{matrix}$; $-CH_2-$; $-N-R_2$; y R_2 es $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ -C-CH_2-OX_3 \\ | \\ R_4 \end{matrix}$;

donde X_3 es lo mismo que X o hidrógeno, donde R_3 es hidrógeno, alcohol, arilo, alcarilo o aralcohol, y R_4 tiene el mismo significado que R_3 o un miembro elegido del grupo consistente en N-metildietanolamina; trietanolamina; N,N-fenil metil etanolamina; N-t-butildietanolamina; N-butildietanolamina; N-fenildietanolamina; N,N-fenil etil etanolamina, y mezclas de las mismas, y mezclas de los materiales de la fórmula II, fórmula III y aquellos enumerados específicamente antes. Don-

90.-

95.-

de hay múltiples casos de cualquier grupo, estos pueden ser los mismos o diferentes dentro de las definiciones anteriores. Pueden usarse mezclas de tales aminas.

100.-

Entre las aminas terciarias como las anteriores que se han encontrado útiles están el diacetato de metildietanolamina; N-metildietanolamina; N-acetoxi-isopropil morfolina; N-hidroxi-isopropil morfolina; trietanolamina; N,N-fenilmetiletanolamina; N-t-butildietanolamina; diacetato de N-fenildietanolamina; N-fenildietanolamina y N,N-feniletil etanolamina. Generalmente hablando, se usa desde aproximadamente

105.-

1-15% de la amina terciaria particular referido al peso del disolvente, siendo la concentración óptima de aproximadamente 3%. Todos los porcentajes y partes o proporciones aquí

339947

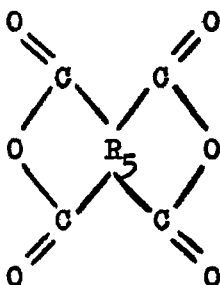


- expresados excepto donde se indica específicamente otra cosa, son en peso. Se ha encontrado que si se usa menos de
- 110.- aproximadamente 1% del aditivo, no se obtienen propiedades útiles tales como la lisura y la uniformidad del recubrimiento, ausencia de ampollas, y resultados similares. Por el contrario, si se usa más de aproximadamente el 15% las propiedades tales como resistencia al corte y resistencia
- 115.- térmica empiezan a perderse. Tales cantidades más elevadas de aditivos alargan también el tiempo de curado y son impracticables económicamente.

Los dianhidridos útiles de acuerdo con el presente invento pueden expresarse por la fórmula:

120.-

(IV)



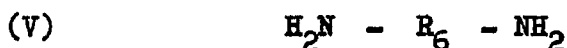
- 125.- en la cual R₅ es un radical orgánico tetraivalente que contiene al menos 2' átomos de carbono elegido entre grupos sustituidos y no sustituidos alifáticos cicloalifáticos, heterocíclicos, aromáticos y combinaciones de tales grupos. Entre los anhídridos útiles a este respecto están el dianhidrido piromelítico, dianhidrido 2,3,6,7-naftalen tetracarboxílico; dianhidrido 3,3',4,4'-difenil-tetracarboxílico; dianhidrido 1,2,5,6-naftalen tetracarboxílico; dianhidrido 2,2',-3,3'-difenil tetracarboxílico; dianhidrido de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) paopano; dianhidrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona; dianhidrido del ácido perilen 3,4,9,10-tetracarboxílico; dianhidrido de bis(3,4-dicarboxifenil)éter; dianhidrido naftalen-1,2,4,5-tetracarboxílico; dianhidrido de
- 130.-
- 135.-

339947 20



- 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano; dianhidrido de 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano; dianhidrido de 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano; dianhidrido de bis(2,3-dicarboxifenil)metano; dianhidrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano; dianhidrido benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico; dianhidrido pirazina-2,3,5,6-tetracarboxílico; dianhidrido tiofeno-2,3,4,5-tetracarboxílico; dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico; etilen bis-(anhidrotrimelitato) y los derivados del ácido trimelítico expuestos en las patentes norteamericanas Nos. 3.182.073, 3.182.074. También son útiles distintos dianhidridos alifáticos de los cuales es ejemplo típico el dianhidrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico. Pueden usarse también mezclas de los anteriores anhídridos.

Las diaminas útiles a este respecto pueden expresarse por la fórmula:



- en la cual R_G es un grupo orgánico divalente que contiene al menos dos átomos de carbono, estando unidos los dos radicales amina a átomos de carbono separados del grupo divalente. Las diaminas útiles en el presente invento incluyen entre otras, metafenilendiamina, para-fenilendiamina; 4,4'-diamino difenilpropano; 4,4'-diamino difenilmetano; bencidina; 4,4'-diamino difenil sulfuro; 4,4'-diamino difenil sulfona; 3,3'-diamino difenil sulfona; 4,4'-diamino difenil éter; 2,6-diamino piridina; bis-(4-amino fenil)diethyl silano; óxido de bis-(4-amino fenil)fosfina; bis-(4-amino fenil)-N-metilamino; 1,5-diamino naftaleno; 3,3'-dimetil-4,4'-diamino bifenil; 3,3'-dimetoxibenzidina; 2,4-bis-(beta-amino butil)tolueno; bis-(para-beta-amino-t-butyl fenil)éter; para-bis-(2-metil-4-amino pentil)benceno; para-bis (1,1-dimetil-5-amino pentil)benceno; m-xili-



len diamina; p-xilendiamina; etilen diamina; hexamtilen diamina; propilendiamina; y mezclas de los mismos.

- 170.- Los presentes materiales pueden prepararse de diversas formas como se muestra anteriormente, apreciándose que en los métodos indicados, pueden cambiarse los materiales de las categorías descritas arriba, por otros, siendo los métodos descritos específicos de los ejemplos, como se dice, en los que se mencionan las cantidades de reactivos.

Método 1

- 180.- Se añadió lentamente dianhidrido benzofenona tetracarboxílico en polvo (BPDA) a una solución de metilendianilina (MDA) y cresol a temperatura ambiente con agitación. Al cabo de aproximadamente 1/4 a 1/2 hora el contenido de los reactivos se vuelve turbio y tiene lugar la precipitación de la poliamida-ácido. Después de 1 ó 2 días de reposo a temperatura ambiente, el polímero insoluble se disolvió completamente en el disolvente de cresol. En este momento la amina terciaria se incorporó por agitación dentro de la solución polímera.

Método 2

- 190.- Se añadió lentamente dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA) en polvo a una solución de metilendianilina (MDA), acetato amónico y cresol a temperatura ambiente durante un período de 1 a 2 horas. No ocurrió precipitación en tanto que la relación molar de acetato amónico a BPDA fué de al menos 1. El aditivo alisador se añadió luego.

Método 3

- 195.- A una solución de metilendianilina, aditivo alisador de amina terciaria y cresol se añadió con agitación a temperatura ambiente dianhidrido benzofenona tetracarboxílico. En algunos casos, cuando el aditivo alisador era menos de 2%



200.- del sistema disolvente, la precipitación tuvo lugar al cabo de aproximadamente 1 a 2 horas. Sin embargo, el precipitado se redisolvió después de reposo a temperatura ambiente durante aproximadamente 8 horas.

Método 4

205.- Se añadió una solución de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico y acetato amónico en cresol a una solución de metilendianilina y cresol, y los constituyentes se agitaron a temperatura ambiente. El aditivo alisador se añadió aproximadamente de 1 a 2 días después. Los polímeros preparados de esta forma tenían una viscosidad en solución inicial baja de menos de 5.000 cps a 25°C., comparada con los 20.000 a 40.000 cps normales. Cuando la relación molar de acetato amónico a BPDA era de 2, las viscosidades en solución estaban en la gama de aproximadamente 1.000 a 2.000 cps.

Método 5

215.- Se añadió una solución de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico en cresol a una solución de metilendianilina, acetato amónico, y cresol con agitación a temperatura ambiente para dar soluciones que tienen valores de viscosidades iniciales de entre 20.000 y 40.000 cps. Después de reposo durante 3 a 4 semanas a temperatura ambiente, las viscosidades en solución disminuyeron a tanto como 4.000 a 5.000 cps y los aditivos alisadores se incorporaron por agitación en la solución polimera después de este período de 3 a 4 semanas.

Método 6

225.- Se añadió lentamente dianhidrido benzofenona tetracarboxílico a una solución de metilendianilina en cresol a temperatura ambiente. Cuando la solución se enturbió debido a la precipitación de poliamida-ácido, se añadió lentamente el aditivo

339947



alisador, volviéndose transparente la solución completa al cabo de unos pocos minutos sin precipitación ulterior.

230.-

Método 7

Una solución de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico, aditivo alisador de amina terciaria y cresol se añadió a una solución de cresol y metilen dianilina a temperatura ambiente, para obtener una poliamida-ácido en solución. Se

235.-

observó que no hubo disminución inicial de la viscosidad en solución en este caso como en el método 4.

La siguiente Tabla I muestra las propiedades en partes % de composiciones de ácido poliámico que contienen aditivo alisador de amina terciaria, mostrándose las partes % de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA), metilen dianilina (MDA), cresol y aditivo, dándose el % de aditivo alisador como cifra aproximada y referida el peso del disolvente.

240.-

TABLA I

Esmalte que contiene aditivo alisador

245.-

| | <u>BPDA</u> | <u>MDA</u> | <u>Cresol</u> | <u>Aditivo alisador</u> | <u>% de aditivo alisador</u> |
|-------|-------------|------------|---------------|-------------------------|------------------------------|
| | 12,85 | 8,15 | 78,20 | 0,80 | 1,0 |
| | 12,76 | 8,09 | 77,50 | 1,65 | 2,0 |
| | 12,75 | 8,08 | 77,40 | 1,87 | 2,3 |
| 250.- | 12,70 | 8,05 | 77,20 | 2,05 | 2,5 |
| | 12,66 | 8,02 | 77,00 | 2,32 | 3,0 |
| | 12,52 | 7,94 | 76,10 | 3,44 | 4,4 |
| | 12,46 | 7,90 | 75,60 | 4,04 | 5,0 |
| | 12,26 | 7,79 | 74,50 | 5,45 | 7,0 |
| 255.- | 12,25 | 7,76 | 74,40 | 5,72 | 7,3 |
| | 12,16 | 7,72 | 73,90 | 6,22 | 8,0 |
| | 11,97 | 7,60 | 72,80 | 7,63 | 10,0 |
| | 11,54 | 7,33 | 70,06 | 11,07 | 15,0 |

339947



260.- Se apreciará que a medida que aumenta el contenido en sólidos del esmalte, la proporción del disolvente y por tanto el aditivo disminuirían normalmente. En algunos casos, en que el contenido de sólidos es relativamente elevado, el contenido de aditivo del disolvente puede aumentarse dentro de los límites prescritos para obtener una capacidad óptima de recubrimiento.

265.-

La siguiente Tabla II muestra las proporciones de material en partes % usadas en la preparación de poliamida que contiene 3% de material controlador de la viscosidad de acetato amónico y aditivo alisador de amina terciaria, mostrándose la relación molar de acetato amónico a BPDA junto con las partes % de los distintos ingredientes, dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA), metilen dianilina (MDA), cresol, aditivo alisador de amina terciaria y acetato amónico.

270.-

275.-

TABLA II

Esmalte que contiene 3% de aditivo alisador
y acetato amónico

| 280.- | Relación molar de acetato amónico a BPDA | BPDA | MDA | Cresol | Aditivo alisador | Acetato amónico |
|-------|--|-------|------|--------|------------------|-----------------|
| | 0,5/1 | 12,40 | 7,88 | 75,98 | 2,28 | 1,46 |
| | 1,0/1 | 12,25 | 7,78 | 74,80 | 2,26 | 2,91 |
| | 1,5/1 | 12,05 | 7,65 | 73,79 | 2,22 | 4,29 |
| 285.- | 2,0/1 | 11,90 | 7,60 | 72,65 | 2,19 | 5,66 |

En la siguiente Tabla III se muestran las proporciones de materiales usados en la preparación de un ácido poliámico que contiene el porcentaje indicado de aditivo alisador basado en el peso del disolvente de cresol y que también con-

339947 28



290.- tiene acetato amónico en la relación de 1 mol de acetato amónico a 1 mol de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA).

TABLA III

295.- Esmalte que tiene una relación molar de 1 a 1 de acetato amónico a BPDA y con aditivo alisador

| <u>BPDA</u> | <u>MDA</u> | <u>Cresol</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Aditivo alisador</u> | <u>% de aditivo alisador</u> |
|-------------|------------|---------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 12,40 | 7,77 | 76,20 | 3,05 | 0,76 | 1,0 |
| 12,05 | 7,64 | 73,66 | 2,95 | 3,70 | 5,0 |

300.- En la siguiente Tabla IV se muestran las proporciones de materiales usados al preparar una poliimida a partir de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA) y meta-fenilen diamina (MPDA) usando cresol como disolvente y un aditivo alisador, éste último en la proporción usada y también expresada como un porcentaje del disolvente de cresol.

TABLA IV

Esmalte que contiene aditivo alisador

| | <u>BPDA</u> | <u>MPDA</u> | <u>Cresol</u> | <u>Aditivo alisador</u> | <u>% de aditivo alisador</u> |
|-------|-------------|-------------|---------------|-------------------------|------------------------------|
| 310.- | 15,00 | 5,20 | 74,03 | 5,77 | 7,0 |
| | 14,75 | 5,10 | 72,61 | 7,54 | 10,0 |

315.- Se prepararon varios esmaltes para alambre como se muestra en la siguiente Tabla V y se aplicaron a alambre de cobre de 1 mm. de diámetro hasta un espesor total de 0,055 mm. en 6 pasadas de recubrimiento, curándose los recubrimientos en una torre vertical para alambre de 1,50 m. de alto que tiene una temperatura en su parte superior de 400°C, y en la inferior de 135°C., siendo la velocidad del alambre

339947



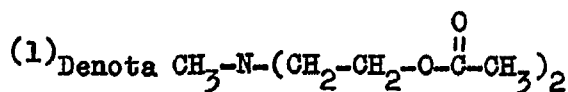
al pasar por la torre de unos 1,80 m/min. Las distintas composiciones de esmalte para alambres así aplicadas a alambre de cobre, proporcionaron recubrimientos lisos y uniformes, eléctricamente aislantes y protectores. En la primera columna se muestra el peso % de aditivo alisador identificado, referido al peso del disolvente. En la columna 2 se muestra, cuando es apropiado, la cantidad de material controlador de la viscosidad, viniendo expresada como la relación molar de acetato amónico a dianhidrido benzofenona tetracarboxílico. En la tercera columna se indica el método de preparación como se describió anteriormente.

330.-

TABLA V

Diacetato de N-Metildietanolamina (1)

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 335.- | 2 | | 1 |
| | 3 | | 1 |
| | 3 | 1/1 | 2 |
| | 3 | 1/1 | 2 |
| | 3 | | 3 |
| 340.- | 3 | 1/1 | 3 |
| | 3 | 1/1 | 2 |
| | 3 | | 2 |
| | 3 | 1/1 | 3 |
| | 3 | 2/1 | 4 |
| 345.- | 3 | 2/1 | 4 |
| | 3 | 1,5/1 | 4 |
| | 3 | 1/1 | 4 |
| | 3 | 2/1 | 5 |
| | 3 | 2/1 | 5 |
| | 3 | 1,5/1 | 5 |
| 350.- | 3 | 0,5/1 | 4 |
| | 5 | 1/1 | 5 |
| | 5 | | 6 |
| | 5 | | 7 |
| | 7 | | 3 |
| 355.- | 8 | | 3 |
| | 10 | | 3 |
| | 10 | | 3 |
| | 10 | | 7 |



360.-

continúa...

339947

28



TABLA V (cont.)

N-Metildietanolamina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 365.- | 1 | 1/1 | 2 |
| | 2,5 | | 1 |
| | 3 | 1/1 | 2 |
| | 3 | 1/1 | 2 |
| | 3 | 1/1 | 5 |
| 370.- | 5 | | 1 |
| | 5 | | 1 |
| | 5 | 1/1 | 2 |
| | 5 | | 3 |
| 375.- | 10 | | 1 |
| | 15 | | |

N-Acetoxi-isopropilmorfolina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 380.- | 3 | 1/1 | 5 |
| | 5 | 1/1 | 2 |

N-Hidroxi-isopropilmorfolina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 385.- | 3 | 1/1 | 5 |
| | 5 | | 1 |

Trictandomina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 390.- | 2,3 | | 3 |
| | 7,3 | | 6 |

N,N-Fenilmetiletanolamina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|--|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 3 | 1/1 | 5 |

395.- N-Butildietanolamina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 2,5 | | 1 |
| | 3 | 1/1 | 5 |
| 400.- | 5 | | 1 |

N-t-Butildietanolamina

Continúa....



339047

TABLA V (cont.)

| 405.- | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 5 | | 1 |

Diacetato de N-Fenildietanolamina

| 410.- | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 3 | 1/1 | 5 |
| | 5 | 1/1 | 2 |

N-Fenildietanolamina

| 415.- | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|-------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 5 | 1/1 | 2 |

N,N-Feniletiletanolamina

| | <u>% de aditivo alisador</u> | <u>Acetato amónico</u> | <u>Método de síntesis</u> |
|--|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 3 | 1/1 | 5 |

420.- En lo que sigue se ilustra un ejemplo típico de los anteriores.

Refiriéndonos al ejemplo con asterisco de la Tabla V, se observará que el polímero se preparó de acuerdo con el método 2 descrito antes y que el porcentaje de aditivo ali-

425.- sador es del 3% referido al peso del disolvente. Debido a que, como se muestra en la Tabla V, la relación de acetato amónico a BPDA es 1/1, se puede decir que la Tabla II cubre aditivos alisadores en cantidades al 3% en peso, referidas al peso del disolvente y del acetato amónico y frente a la

430.- relación molar 1/1 de acetato amónico a BPDA se lee que el esmalte particular está compuesto de 12,25 partes en peso de BPDA; 7,78 partes de MDA; 7,480 partes de cresol; 2,26 partes de aditivo alisador y 2,91 partes de acetato amónico. Cuando con este esmalte particular se recubrió un alambre

339947



- 435.- de cobre de 1 mm. de diámetro en una torre vertical para alambres de 1,50 m. de alto, calentada eléctricamente, con velocidades del alambre de 1,80 y 2,40 m/min. y en una torre vertical para alambres de 3,60 m. calentada eléctricamente a velocidades de 7,50 m/min. y finalmente en una torre vertical para alambres calentada por gas a velocidades de 7,50-10,50 m/min., el alambre esmaltado resultante era en todos los casos liso, flexible y tenaz con temperatura de corte superior a los 500°C. con espesores que variaban desde 0,060-0,087 mm. Las propiedades físicas, químicas y eléctricas fueron buenas.

El ejemplo siguiente muestra la preparación de un esmalte para alambre de acuerdo con el presente invento.

- 450.- A una solución de 7,95 partes de metilen dianilina (MDA); 2,95 partes de acetato amónico y 38,30 partes de cresol a 60°C, se le añadió una solución de 12,50 partes de dianhidrido de benzofenona (BPDA) y 38,30 partes de cresol, con agitación bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió con agitación 3% de diacetato de N-metil dietanolamina referido al peso de disolvente. Cuando se recubrió con una muestra del esmalte un alambre de cobre de 1 mm. de diámetro hasta un espesor total de 0,057 mm. a una velocidad del alambre de 2,40 m/min. en una torre vertical de 1,50 m. que tiene una temperatura en el fondo de 150°C. y una temperatura en su parte superior de 400°C. tenía una superficie lisa, perfecta, una flexibilidad de 25% ± 2X y otras características deseables, incluyendo buen alargamiento brusco, resistencia al corte del aislamiento y otras propiedades protectoras y de aislamiento eléctrico.

Se comprenderá, naturalmente, que pueden utilizarse mez-

339947

28 1967



- 465.- clas de dianhidrido, así como mezclas de diaminas, o de ambos, en la preparación de las presentes composiciones de poliamida. Por ejemplo, puede usarse dianhidrido piromelítico (PNDA) junto con dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA) al preparar composiciones útiles. Por ejemplo, se añadió una solución de 6,77 partes de dianhidrido benzofenona tetracarboxílico (BPDA) y 4,58 partes de dianhidrido piromelítico (PNDA) con 4,3 partes de diacetato de N-metil dietanol amina como aditivo alisador y 37,90 partes de cresol a una solución de 37,90 partes de cresol y 8,6 partes de metilendianilina y se hicieron reaccionar, siendo el porcentaje de aditivo alisador referido al disolvente de 5,5%. Cuando un alambre de cobre de 1 mm. de diámetro fué recubierto con el esmalte resultante hasta un espesor total de 0,050 mm. y se curó en una torre para alambres de 1,50 m. como anteriormente, el recubrimiento así preparado era satisfactorio desde el punto de vista de su lisura. La temperatura de corte del recubrimiento era de 540°C. y el alargamiento brusco y otras características físicas usuales eran satisfactorias.
- Este ejemplo ilustra la aplicación del presente invento a materiales de poliamida del tipo de amida-ácido. A 1.200 grs. de cresol y 70 grs. de acetato amónico se les añadieron lentamente durante un período de 10 min. a temperatura ambiente 300 grs. de un ácido poliámico conocido como Amoco AI-10 derivado de la reacción del cloruro monoácido del anhídrido trimelítico y metilendianilina. La agitación se continuó durante aproximadamente 6 horas y se dejó reposar al contenido durante aproximadamente un día a temperatura ambiente. Luego se añadieron con agitación 5 grs. de diacetato de N-metil dietanol amina o aproximadamente 3% referido al peso de di-
- 470.-
- 475.-
- 480.-
- 485.-
- 490.-



495.- solvente, a una parte de 200 grs. de la solución hecha reaccionar. Cuando con la solución se recubrió sobre alambre de cobre y se curó como anteriormente, la superficie resultante del alambre era áspera en tanto que con el aditivo alisador se obtuvo una superficie continua y lisa que tiene propiedades eléctricas aislantes beneficiosas. No hubo pérdidas de las propiedades físicas al añadir el aditivo alisador y la flexibilidad del alambre esmaltado con aditivo fué de $25\% \pm 2X$.

Este ejemplo ilustra la aplicación del presente invento usando como anhídrido etilen-bis-(anhidrotrimelitato). A 761 grs. de fenol y 1.410 grs. de cresol se les añadieron 41,03 grs. del anhídrido antes mencionado, 128,88 grs. de dianhídrido de benzofenona (BPDA) y 122,76 grs. de metilendianilina (MDA) agitándose el contenido bajo una atmósfera de nitrógeno y calentándolo a 90°C . durante un período de 1/2 hora hasta que se obtuvo una solución de color ámbar. Se añadieron con agitación a una parte enfriada de 200 grs. de la solución anterior 5 grs. de diacetato de N-metildietanolamina o aproximadamente 3% referido al peso del disolvente, usándose la solución así tratada para recubrir un alambre de cobre como antes se ha dicho para dar una superficie continua lisa que tiene buenas propiedades eléctricas aislantes, una temperatura de corte del aislamiento de unos 340°C . y una flexibilidad de $25\% \pm 2X$, así como un alargamiento brusco satisfactorio. Por el contrario, cuando una muestra de la solución no tratada con un aditivo alisador, se usó para recubrir un alambre como antes se dijo, se obtuvo una superficie esmaltada, áspera, no útil para propiedades de aislamiento eléctrico.

Este ejemplo ilustra la práctica del presente invento en



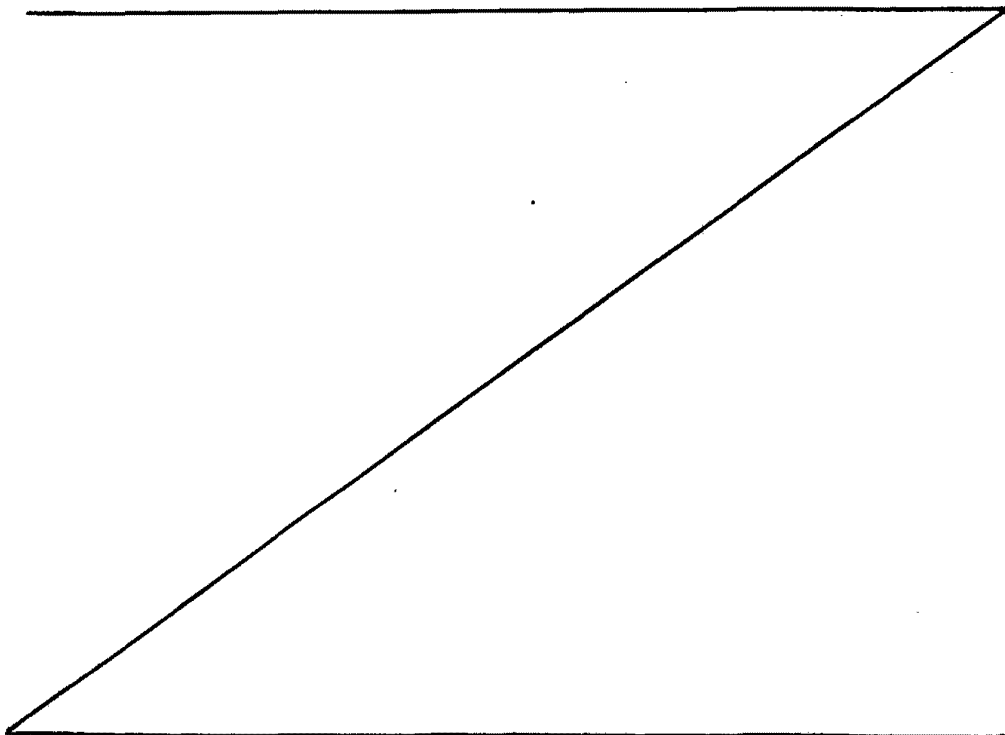
- 525.- relación con un material de poliamida del tipo de amida-ácido. Se preparó un ácido poliámico, más específicamente una poliamida amida ácido, haciendo reaccionar entre sí 0,73 moles de metilendianilina (MDA) y 0,364 moles de ácido axelai-
530.- co en 200 grs. de cresol, agitándose y calentándose la mezcla a reflujo de 205°C a 220°C. bajo nitrógeno durante aproximadamente 4 horas, pasando el agua formada a un separador previsto para este fin. La mezcla de reacción se diluyó luego con cresol y se enfrió a 90°C. A la solución de poliamida-
535.- diamina así preparada se le añadió una solución que contenía 116 grs. de dianhidrido de benzofenona (BPDA) en 920 grs. de cresol, agitándose la mezcla de reacción durante 5 min. a 90°C. y enfriándose la luego a 50°C. La solución de poliamida amida ácido resultante conteniendo 17,8% de sólidos era un material transparente y viscoso.
- 540.- Cuando se recubrió con la anterior solución de poliamida amida ácido un alambre de cobre como anteriormente, se obtuvo una superficie áspera. Sin embargo, cuando se añadió a la solución de poliamida amida ácido así preparada diacetato de N-metildietanolamina en la cantidad de 5 grs. por 200 grs.
545.- de solución o aproximadamente 3% del peso del disolvente y se usó para recubrir como antes alambre de cobre, la superficie esmaltada resultante era lisa y aceptable como aislamiento eléctrico. La flexibilidad era de $25 \pm 1X$ y la temperatura de corte de unos 380°C.
- 550.- Se comprenderá que el presente invento es específico para los presentes aditivos de amina terciaria particulares que tienen grupos hidroxilo o acetato o ambos a la vez. Por ejemplo, cuando se usó piridina en lugar de los presentes aditivos, la vida en almacén del material resultante era muy po-



339947

- 555.- bre en comparación con la vida en almacén a los 50 días o más de los presentes materiales. Asimismo, cuando se utilizaron otras aminas terciarias que no entran dentro de la presente descripción, se obtuvieron recubrimientos insatisfactorios. Entre los materiales así probados y que se encontraron defectuoso estaban:
- 560.- N,N-dimetilanilina; N,N-dimetil benzilamina; trietilamina; trietilendiamina; N-etilmorfolina; N-metilmorfolina; N,N,N,N-tetrametil-1,3-butanodiamina; hexametilentetra-amina; dimetil amino-metil fenol; tridimetil aminometil-fenol; N-ciclohexilpiperidina; y N,N-dimetilciclo-
- 565.- hexilamino.

En la siguiente Tabla VI se indican varios de los anteriores materiales de adición insaturados junto con sus porcentajes en peso referidos al peso de disolvente y la razón del fallo de estos materiales.





339947

TABLA VI

570.-

| | <u>Amina terciaria</u> | <u>% en peso</u> | <u>Razón del fallo</u> |
|-------|--------------------------------------|------------------|---|
| | Piridina | 1-8 | Superficie áspera y vida en almacén extremadamente pobre. |
| 575.- | N,N-dimetil anilina | 6 | Superficie áspera y vida en almacén extremadamente pobre. |
| | N,N-dimetilbencilamina | 7 | Muchas ampollas. |
| | Trietilamina | 5 | Precipitación de polímero sobre el alambre durante el proceso de esmaltado. |
| 580.- | Trietilendiamina | 5 | Muchas ampollas. |
| | N-etilmorfolina | 5 | Muchas ampollas. |
| | N-metilmorfolina | 3-5 | Muchas ampollas. |
| 585.- | N,N,N,N-tetrametil-1,3-butanodiamina | 5 | Superficie áspera y muchas ampollas. |
| | Hexametilentetra-amina | 2 | Superficie áspera. |
| | Dimetilamino metilfenol | 5 | Muchas ampollas. |
| 590.- | Tridimetil amino metilfenol | 5 | Aspera y con muchas ampollas. |
| | N-ciclohexilpiperidina | 3 | Muchas ampollas. |
| | N,N-dimetilciclohexilamina | 3 | Muchas ampollas. |

595.- Se han previsto pues, por el presente invento, materiales de recubrimiento capaces de proporcionar superficies lisas sobre conductores eléctricos y otras estructuras, cuyas superficies se caracterizan también por otras propiedades deseables.

N O T A.-

600.- 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:



339947

1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de recubrimiento, caracterizadas porque las mismas

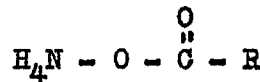
- 605.- comprenden (a) un ácido poliámico, (b) fenol, cresol o mezclas de los mismos y (c) un aditivo que es un material que tiene la fórmula II o la III de la memoria, o N-metildietanolamina, trietanolamina, N,N-fenilmetiletanolamina, N-t-butildietanolamina, N-butildietanolamina, N-fenildietanolamina, N,N-feniletiletanolamina o mezclas de las mismas, c mezclas de cualquiera de los materiales antes ennumerados y materiales de las fórmulas II y III de la memoria.

2º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales dicho ácido poliámico se deriva del dianhidrido de benzofenona, dianhidrido piromelítico, metilendianilina, m-fenilendiamina o mezclas de los mismos.

615.-

3º.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1º-2º, según las cuales la composición contiene como ingrediente adicional una material de la fórmula:

620.-



en la cual R es un radical hidrocarbonado monovalente elegido entre los radicales alcohilo, arilo, alcarilo y aralcohilo.

625.-

4º.- Un procedimiento para hacer recubrimientos curados, lisos, de poliimida en una estructura, que comprende, añadir a la poliamida ácido precursora en cresol, fenol o mezclas de los mismos un aditivo que es un material de la fórmula II o la III o N-metildietanolamina, trietanolamina, N,N-butildietanolamina, N-fenildietanolamina, N,N-feniletiletanolamina o mezclas de las mismas, o mezclas de cualquiera de los materiales antes ennumerados y materiales de las fórmulas II y III de la memoria.

630.-

339947²⁸



52.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO", todo tal y conforme se describe en
635.- la presente memoria, la cual consta de 635 líneas.

Madrid, 28 ABR. 1967

A large, stylized handwritten signature or scribble that overlaps the date "Madrid, 28 ABR. 1967". The signature is written in dark ink and consists of several loops and flourishes, making it difficult to decipher. It is positioned to the right of the date and extends downwards.