

330000



MEMORIA DESCRIPTIVA.-
=====

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA
"SOLUCION DE RECUBRIMIENTO POLIMERA".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

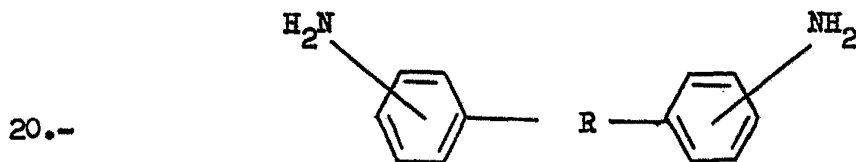
(P. 2.684.- CG.)
(Dkt.- 15D-4330)



339948

Este invento se refiere a composiciones polímeras sintéticas y a métodos para preparar tales materiales. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para hacer una solución de recubrimiento que comprende (1) formar

- 5.- en agua una mezcla de ingredientes que comprende (a) al menos un ácido policarboxílico aromático elegido del grupo consistente en uno de estos ácidos que tenga (i) dos grupos carboxilo unidos a átomos de carbono aromático no adyacentes;
- 10.- (ii) tres grupos carboxilo, unido cada uno a un átomo de carbono adyacentes, y (iii) cuatro grupos carboxilo, unidos cada uno a un átomo de carbono aromático, en los cuales, un primer par de tales grupos está unido a átomos de carbono adyacentes y en los cuales un segundo par de tales grupos está unido a átomos de carbono adyacentes, y en los cuales los dos pares están en posiciones no adyacentes, (b) al menos una diamina elegida del grupo consistente en m-fenilendiamina y diaminas que tienen la fórmula



- 25.- en la cual R es un radical divalente elegido del grupo consistente en alcoholeno C_{1-3} , $\overset{O}{\parallel}{-C-}$, $-O-$ y $\overset{O}{\parallel}{-S-\overset{O}{\parallel}}$; y (c) una amina orgánica soluble en agua elegida del grupo compuesto por aminas secundarias monofuncionales y aminas terciarias, y (2)



dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 65°C. para formar una solución homogénea. Este invento incluye también la formación de polímeros y películas polímeras mediante la aplicación subsiguiente de calor, donde como resultado poliamidas, poliimidias o poliamida-imidas.

La Patente norteamericana N^o. 3.179.614 expedida el 29 de Abril de 1.965, describe una clase de resinas que comprende 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, aún cuando esta Patente describe otros varios dianhidridos. De acuerdo con esta Patente, el dianhidrido y la diamina son hechos reaccionar en presencia de varios disolventes orgánicos que cita para los reactivos y la amida del ácido polímero intermedia. Además, esta Patente cita la necesidad de emplear disolventes para la reacción que son relativamente caros y que no son fácilmente disponibles.

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 que los productos de reacción son no solubles en este disolvente a temperatura ambiente. Sería deseable formar una solución de recubrimiento estable en un disolvente barato si la solución se hiciera homogénea a una temperatura inferior a 65°C. para permitir el uso de la solución para fines de recubrimiento. Después de recubrir un sustrato, la solución se con-

- 339948 2



967

vertiría fácilmente a la forma de poliimida por medios químicos o térmicos para dar productos que tienen una excelente resistencia a los disolventes y resistencia a fluir a temperaturas elevadas.

- 60.- Se ha descubierto inesperadamente que es posible preparar soluciones de recubrimiento homogéneas haciendo reaccionar a una temperatura inferior a 65°C. ácidos policarboxílicos aromáticos y diaminas aromáticas en agua con adición a aminas secundarias o aminas terciarias monofuncionales orgánicas solubles en agua, las cuales, con una ulterior elevación del calor dan polímeros y películas polímeras de elevado punto de fusión.

- 70.- Esto era enteramente inesperado y no podía predecirse en modo alguno porque los ácidos policarboxílicos aromáticos son en general relativamente insolubles en agua. En la síntesis de tales polímeros, se necesitaba previamente preparar productos intermedios caros, que eran hidrolíticamente inestables, tal como dianhidridos, hidruros de cloroformilo, y dicloruros de ácido. Estos se hacían reaccionar en disolventes anhidros relativamente caros tales como N-metil-2-pirrolidona, con diaminas aromáticas para producir polímeros útiles.

- 75.- Se ha descubierto inesperadamente que se pueden preparar soluciones de recubrimiento acuosas a partir de diaminas aromáticas y ácidos policarboxílicos aromáticos que son transparentes y estables indefinidamente contra cambios en la composición o viscosidad si se incorpora en el agua, como aditivo, una amina terciaria orgánica, soluble en agua, por ejemplo, piridina, N-metil morfolina, N-etilmorfolina, o N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, o una amina secundaria monofuncional

80.-

85.-

- 5 -
339948²



1967

soluble en agua, por ejemplo, dietilamina o morfolina. Estas soluciones están esencialmente libres de cualesquiera composiciones poliméricas tales como las usuales poliamida-ácidos de la técnica anterior, que resultan de la reacción de las diaminas aromáticas y los dianhidridos policarboxílicos aromáticos que son comparativamente inestables y tienden a cambiar su viscosidad con el tiempo.

90.- Varios ácidos policarboxílicos aromáticos elegidos del grupo anterior de tales ácidos son útiles en este proceso. Tales ácidos incluyen los distintos ácidos benzofenonatetra-carboxílicos isómeros, ácido isoftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico.

100.- Las distintas diaminas que se han encontrado útiles para reaccionar con los ácidos policarboxílicos aromáticos antes descritos, son las distintas diaminas aromáticas, particularmente los diversos diaminobencenos, tales como m-fenilendiamina, que da polímeros con los ácidos policarboxílicos aromáticos, que son solubles en agua con el aditivo de amina. De las diversas diaminas binucleares, aquellas en las cuales hay un grupo amino en cada uno de los grupos fenilo y estos están separados por un radical alcohileno, carbonilo, oxígeno o sulfonilo, darán soluciones con los ácidos carboxílicos aromáticos, que son solubles en agua con los aditivos de amina. Ejemplos típicos de tales diaminas son

105.- 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 alcohilendianilinas, especialmente aquellas en las cuales el grupo alcohileno tiene de 1-3 átomos de carbono, por ejemplo, metilendianilina, etilidendianilina, etil-

115.-

339948



lendienilina, propilidendienilina, propilendienilina, etc.,
incluyendo los distintos orto-, meta- y para- isómeros de
la diaminobenzofenona y los distintos orto-, meta- y para-
isómeros de la sulfonildianilina. De estas diaminas, las más
120.- fácilmente disponibles son la m-fenilendiamina (m-PDA); 4,4'-
oxidianilina (ODA); 4,4'-metilendienilina (MDA) y 4,4'-sulfo-
nildianilina.

Generalmente se emplean proporciones estequiométricas
de la diamina y del ácido policarboxílico. Sin embargo, se
125.- utilizan ventajosamente ligeros excesos de la diamina aromá-
tica de hasta aproximadamente 5% molar de exceso de la con-
centración molar del ácido policarboxílico. Puede obtenerse
una solubilidad mejorada (conseguida por una estabilidad a
la oxidación algo menor) utilizando hasta aproximadamente
130.- 20% molar de la diamina aromática con una alcoholendiamina,
por ejemplo hexametilendiamina o 1,4-diaminobutano.

Después de añadir el aditivo de amina, se obtiene gene-
ralmente una solución transparente. Con algunas soluciones,
un ligero calentamiento de los ingredientes produce la solu-
135.- ción transparente. La reacción de ciclización para formar las
imidias polímeras tiene lugar ventajosamente a una temperatura
aproximadamente de 125-300°C. para formar el polímero o una
película flexible, transparente cuando se le vierte sobre un
sustrato de vidrio. Al aplicar recubrimientos, las temperatu-
140.- ras usadas para eliminar el disolvente deben aumentarse gra-
dualmente para obtener recubrimientos y películas lisos.

Al formar los productos polímeros solamente se necesita
mezclar uno o más de los ácidos policarboxílicos aromáticos
antes nombrados con una o más de las diaminas antes menciona-
145.- das, y con uno de los aditivos antes citados en presencia del



- agua disolvente; entrarán rápidamente en solución, que permanecerá líquida y homogénea. La solución se forma luego y se calienta gradualmente a una temperatura de al menos 250°C. Si se desea, puede usarse una atmósfera inerte, por ejemplo,
- 150.- nitrógeno, en el recipiente de reacción para retrasar la oxidación de las aminas para producir polímeros de color más claro. Pueden usarse monoaminas tales como anilina; p-bifenilamina; bencilamina o un ácido dicarboxílico, tal como ácido ftálico o maleico, u otros agentes reactivos con aminas o
- 155.- ácidos carboxílicos para interrumpir la cadena o modificar los polímeros.

- Las cantidades de disolvente acuoso usadas deben ser suficientes para producir una solución homogénea con los reactivos, que sin embargo no debe ser demasiado viscosa para no
- 160.- crear problemas de manejo. Las concentraciones óptimas están en la gama de 5-50% en peso de reactivos y de 50-95% en peso de mezcla disolvente, referidas al uso final. Al llevar a cabo la reacción es preferible añadir la diamina al agua con agitación, después de lo cual se añaden el aditivo de amina
- 165.- y el ácido policarboxílico y se agita a una temperatura inferior a 65°C. para solubilizar el sistema. Pueden añadirse pequeñas cantidades de urea como codisolvente.

- A fin de que los expertos en la técnica puedan comprender mejor como puede ponerse en práctica el invento, se dan
- 170.- los siguientes ejemplos como ilustración y no con fines limitativos. Todos los porcentajes son en peso, mientras no se indique otra cosa.

EJEMPLO 1.-

- En este ejemplo, se cargó un matraz con 2,10 grs de
- 175.- ácido trimelítico, 1,08 grs. de m-fenilendiamina (m-PDA);

- 8 3399 428



14 grs. de agua y 1,0 grs. de piridina. Se obtuvo una solución transparente con un ligero calentamiento. Cuando la solución se calentó a 300°C. se obtuvo un polímero sólido. Una muestra de esta solución se calentó asimismo a 350°C. para dar una película polimérica flexible y tenaz.

EJEMPLO 2.-

Una mezcla de 8,3 grs. de ácido isoftálico; 10,0 grs. de 4,4'-metilendianilina (MDA); 30,0 grs. de agua y 13,0 grs. de piridina se calentó ligeramente y se obtuvo una solución transparente. Cuando esta solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se calentó a 110°C. se obtuvo un sólido que calentado a aproximadamente 300°C. produjo una película polimérica dura y tenaz que se adhería al vidrio.

EJEMPLO 3.-

Se cargó un matraz con 6,0 grs. de ácido trimelítico; 6,3 grs. de MDA; 30,0 grs. de agua y 2,5 grs. de piridina que al mezclarlos dieron una solución transparente. Una muestra de esta solución se evaporó sobre un sustrato de vidrio a 150°C. dando como resultado un sólido que cuando se calentó gradualmente a aproximadamente 300°C. dió una película polimérica amarilla transparente.

EJEMPLO 4.-

Una mezcla de 2,10 grs. de ácido trimelítico, 3,58 grs. de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico (BPTA); 20,0 grs. de agua y 5,0 grs. de piridina se calentó ligeramente y se añadieron a la misma 4,00 grs. de MDA; con lo cual se obtuvo una solución transparente. Una muestra de esta solución se colocó sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante 3 min. a 125°C., dando como resultado una película transparente que se calentó luego durante 20 min. a 200°C., dando una

- 339948²⁸



película polímera tenaz depositada sobre el vidrio.

EJEMPLO 5.-

En este ejemplo se pesaron 1,79 grs. de BPTA en un matraz y se añadieron 1,79 grs. de agua, seguidos por 0,53 grs. de piridina y 0,54 grs. de m-PDA. En corto tiempo se obtuvo una solución transparente, estable a temperatura ambiente. Cuando se vertió una muestra de esta solución sobre un sustrato de vidrio, se calentó durante aproximadamente 30 min. sobre un hornillo regulado a 110°C., se calentó en un horno a 150°C. durante 1/2 hora, y se calentó todavía durante aproximadamente 5 min. a 300°C., se obtuvo una espuma tenaz, con una delgada película transparente alrededor de la periferia de la muestra.

Muestras adicionales de la solución original se vertieron sobre varios sustratos de vidrio que se calentaron después durante 2 horas sobre un hornillo regulado a 115°C. Las distintas películas se calentaron ulteriormente, cada una a un programa de curado diferente como sigue:

- 1.- 40 min. a 135°C.; 1 hora a 150°C.; 1/2 hora a 200°C.; 5 min. a 350°C.
- 2.- 1 hora a 150°C.; 5 min. a 250°C.
- 3.- 1/2 hora a 200°C.; 15 min. a 250°C.

Después de estas condiciones de calentamiento adicionales, las tres películas eran de color claro y estaban libres de ampollas. Cuando se quitaron del vidrio, eran moderadamente flexibles, pero las películas 1 y 2 se rompieron cuando se doblaron a 180° con una arruga. La película 2 libre se suspendió de una grapa y se calentó durante 10 min. más a 250°C. No se observó deformación por calor y la película pudo doblarse a 180° y plegarse sin rotura.

339948



EJEMPLOS 6-15.-

En los ejemplos 6-11 se hizo reaccionar la BPTA con MDA; en el ejemplo 13, la BPTA y el ácido piromelítico (PMA) se hicieron reaccionar con MDA; y en el ejemplo 15 la BPTA fué hecha reaccionar con 4,4'-oxidianilina en la misma forma que se hizo en el ejemplo 1 con las excepciones de que las proporciones de los reactivos, los aditivos cuando se emplearon, y las proporciones de los aditivos y el disolvente se variaron a fin de formar varias soluciones transparentes. La siguiente tabla 1 muestra los ingredientes y las proporciones usadas de los mismos, y la clase de película que se derivó por vertido de la solución de recubrimiento sobre un sustrato de vidrio y después de esto calentando gradualmente la película vertida durante aproximadamente 15 min. a una temperatura de aproximadamente 30-300°C. para eliminar el disolvente y para formar el producto polímero final. Se observará que en el ejemplo 12 se formó una solución turbia a temperatura ambiente. Una muestra de la solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se calentó como se describió anteriormente, pero no se formó película. En el ejemplo 14 se mezclaron entre sí la BPTA, la m-PDA y la piridina en ausencia de agua y la solución se calentó para disolver los ingredientes. Cuando se enfrió a temperatura ambiente se formó una gran cantidad de precipitado, pero cuando se añadieron subsiguientemente 6,0 grs. de agua al sistema precipitado, se obtuvo inmediatamente una solución transparente. Esta solución acuosa se vertió sobre un sustrato de vidrio y se curó a 250°C. para dar una película polímera flexible.



TABLA 1 **339948**

265.-	<u>Ejemplo</u>	<u>Disolvente (grs.)</u>		<u>Disolvente aditivo</u>	<u>Acido</u>	
					<u>Tipo</u>	<u>Grs.</u>
	6	44,6		50% N-metil morfólina 50% agua	BPTA	7,16
270.-	7	44,6		50% N-etil morfólina 50% agua	BPTA	7,16
	8	44,6		50% N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butano-diamina 50% agua	BPTA	7,16
275.-						
	9	44,6		50% morfólina 50% agua	BPTA	7,16
280.-	10	40,0		25% urea 25% piridina 50% agua	BPTA	7,16
	11	40,0		50% dietilamina 50% agua	BPTA	7,16
285.-	12	40,0		50% piridina 50% agua	PMA	5,08
	13	40,0		50% piridina 50% agua	PMA BPTA	5,08 7,16
	14	12,05		50% piridina 50% agua	BPTA	0,80
290.-						
	15	48,6		50% piridina 50% agua	BPTA	1,79

295.-	<u>Ejemplo</u>	<u>Diamina</u>		<u>Solución a temperatura ambiente</u>	<u>Película vertida a 30 - 300°C.</u>
		<u>Tipo</u>	<u>Grs.</u>		
	6	MDA	4,0	Transparente	Flexible
	7	MDA	4,0	Transparente	Flexible
	8	MDA	4,0	Transparente	Flexible
	9	MDA	4,0	Transparente	Película tenaz
300.-	10	MDA	4,0	Transparente	Película
	11	MDA	4,0	Transparente	Flexible
	12	MDA	4,0	Turbia	No hay película

Continúa



TABLA 1 (continuación) 339948

Ejemplo	Diamina		Solución a temperatura ambiente	Película vertida a 30 - 300°C.
	Tipo	Grs.		
305.- 13	MDA	8,0	Transparente	Flexible
14	m-PDA	0,25	Transparente	Flexible
310.- 15	ODA	1,12	Transparente	Flexible

Aunque la utilidad de las soluciones de recubrimiento del presente invento se ha descrito en lo que antecede principalmente en términos de aplicaciones como películas flexibles, debe comprenderse que estos polímeros pueden usarse en otras aplicaciones adecuadas para tales composiciones. Así, estos polímeros pueden emplearse como aislamiento sobre un núcleo conductor. Además, estos polímeros pueden emplearse sobre un núcleo conductor previamente recubierto con otro polímero, o viceversa, para dar recubrimientos aislados estratificados sobre el alambre para mejorar las propiedades del aislamiento. Pueden usarse también con barnices de inmersión para impregnar bobinas de alambre previamente aislado, es decir, en los rotores de motores y generadores, inductores, etc. Estos polímeros pueden usarse asimismo en composiciones de polvo de moldeo, mezclando con diversas cargas, por ejemplo, harina de madera, tierra de diatomáceas, carbones, sílice, granos abrasivos, por ejemplo carborundo, polvo de diamante, etc. Estos polímeros son útiles también para preparar 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, como aislante de ranuras en motores, etc. Estos polímeros pueden también ser aplicados por pulverización a partir de la so-

339948



335.- lución de recubrimiento sobre una superficie caliente para dar una buena película o recubrimiento.

Se ha encontrado, que de acuerdo con el procedimiento aquí descrito es posible formar soluciones de recubrimiento en agua con una amina soluble en agua, que son subsiguientemente calentadas para producir poliamidas, poliamida-imidas,

340.- o poliimidas. Este simple procedimiento directo permite la preparación de soluciones de recubrimiento que son fácilmente preparadas, excepcionalmente estables, y que tienen una mayor flexibilidad en su aplicación a superficies de vidrio y metal. Puede aplicarse una técnica de mezclado muy simple

345.- para producir una solución útil para unir fibras de vidrio para hacer estratificados y para recubrir sustratos metálicos para su uso como películas aislantes térmica y eléctricamente.

N O T A.-

350.- 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:

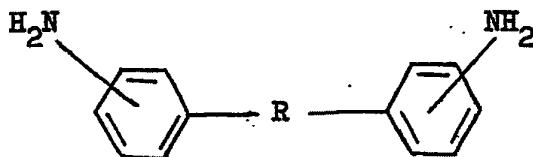
355.- 12.- Un procedimiento para fabricar una solución de recubrimiento polímera que comprende (1) formar en agua una mezcla de ingredientes que comprende (a) al menos un ácido policarboxílico aromático que tiene (i) 2 grupos carboxilo unidos a átomos de carbono aromático no adyacentes; (ii) 3 grupos carboxilo, unido cada uno a un átomo de carbono aromático, en el cual dos de tales grupos están unidos a átomos de carbono aromáticos adyacentes, o (iii) 4 grupos carboxilo, unido cada uno a un átomo de carbono aromático, estando unido un primer par de tales grupos a átomos de carbono aromático adyacentes y

28 ABR 1967

339948



estando unido un segundo par de tales grupos a átomos de carbono aromáticos adyacentes y en los cuales los dos pares están en posiciones no adyacentes, (b) m-fenilendiamina o una diamina que tiene la fórmula



370.- o una mezcla de las mismas, donde R es un alcoholeno C_{1-3} , $-C(=O)-$, $-O-$, ó $-S(=O)-$, y (c) una amina secundaria o terciaria monofuncional orgánica soluble en agua y (2) dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 65°C. para formar una solución homogénea.

375.- 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual el ácido policarboxílico es ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido isoftálico o mezclas de los mismos.

380.- 3º.- Un procedimiento según el punto 1º o el 2º, en el cual la diamina es m-fenilendiamina; 4,4'-metilendianilina o 4,4'-oxidianilina.

385.- 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º-3º, en el cual la amina orgánica soluble en agua es piridina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina o dietilamina.

5º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA SOLUCION DE RECUBRIMIENTO POLIMERA", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 388 líneas.

Madrid, 28 ABR. 1967