



339949

339949

MEMORIA DESCRIPTIVA.-  
=====

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

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

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

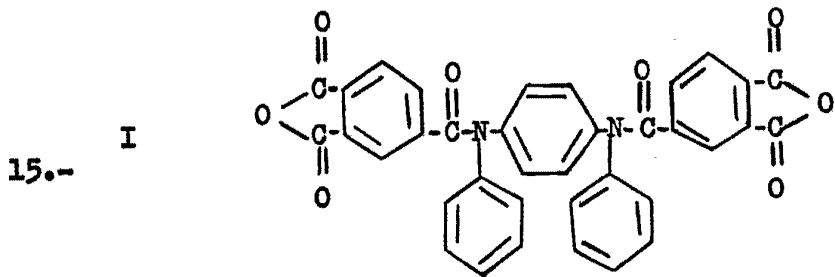
(P. 2.685.- CG.)  
(Dkt. 15D-4763.)



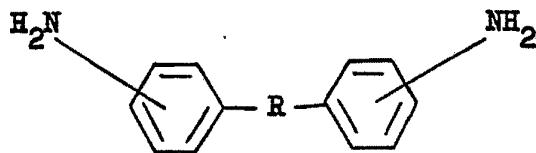
339949

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 fabricar una solución de poliamida-ácido que comprende (1)

- 5.- disolver una mezcla de ingredientes que comprenden (a) al menos un dianhidrido de un ácido carbonildiftálico carboxílico (al que nos referiremos en lo que sigue como "dianhidrido") elegido de la clase consistente en los distintos dianhidridos de benzofenona (por ejemplo, dianhidrido del ácido
- 10.- 2,2',3,3'-; 2,3,3',4'-; 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico) y un dianhidrido que tiene la fórmula:



- con (b) al menos una diamina elegida del grupo consistente en alcoholendiaminas C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina, y diaminas que
- 20.- tienen la fórmula:



25.-

- 3 - 339949 26



en la cual R es un radical divalente elegido del grupo consistente en alcoholeno  $C_{1-3}$ ,  $\overset{O}{\parallel}C-$ ,  $-O-$  y  $\overset{O}{\parallel}S-$ , en una mezcla disolvente compuesta por fenol y agua en la cual el agua está presente en una cantidad igual a al menos aproximadamente 30.- 12% en peso, referida al peso total del fenol y agua, siendo empleada tal cantidad de agua que se mantenga la solución en un estado líquido a temperaturas ambiente, y (2) dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 40°C. por ejemplo, desde 20°C. hasta temperaturas ambiente, tal como 25-30°C., para formar la poliamida-ácido sustancialmente libre de cualesquiera grupos polimida derivados de la poliamida ácido. El invento también incluye la incorporación de compuestos de amonio para permitir el uso de mayores cantidades de agua en el disolvente (en un exceso de 40.- 29% en peso) y que tales soluciones sean capaces de emplearse para el electro-recubrimiento de sustratos.

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 diversas diaminas. El dianhidrido más ampliamente usado es el dianhidrido piromelítico, aunque esta Patente describe otros diversos dianhidridos. De acuerdo con 45.- esta Patente, el dianhidrido y la diamina son hechos reaccionar en presencia de un número de disolventes orgánicos ya citados para los reactivos y la amida de ácido polímera intermedia. Además de citar la necesidad de emplear disolventes para la reacción que son relativamente caros y no disponibles fácilmente, esta Patente indica también que cuando se 50.-

339949



- 55.- fabrica la poliamida-ácido en el disolvente deben observarse condiciones anhidras. Esto hace necesario usar disolventes que se hayan destilado con sumo cuidado y que generalmente se hayan sublimado antes haciéndolos pasar a través de gel de sílice e incluso a través de un agente deshidratante,
- 60.- tal como pentóxido de fósforo, antes de usarlos en la reacción. Esto se consideraba generalmente necesario a fin de evitar la hidrólisis del dianhidrido. Por otra parte, los métodos utilizados para fabricar los poliamida-ácidos intermedios dan como resultado usualmente alguna imitación junto
- 65.- con problemas de insolubilidad y posible precipitación del polímero, aún en estos disolventes algo exóticos. Aún si la precipitación puede evitarse, la usual presencia de grupos poliimida necesita frecuentemente temperaturas más elevadas de moldeo y de formación que las que son deseables.
- 70.- Es deseable por tanto que la poliamida-ácido permanezca completamente soluble en el disolvente de reacción incluso a temperatura ambiente con objeto de permitir el uso de la solución con propósito de recubrimiento, o que el polímero de poliamida-ácido altamente fusible y soluble pueda ser aislado por precipitación o evaporación del disolvente, y recuperarse sin embargo en un estado soluble sustancialmente libre de grupos poliimida. Después de dar forma o de recubrir un sustrato, la poliamida-ácido es fácilmente convertida 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 elevada temperatura.
- 75.-
- 80.-

Se ha descubierto inesperadamente que es posible preparar resinas de poliamida-ácido soluble sin necesidad de aplicar calor, que están sustancialmente libres de cualesquiera grupos



- 85.- poliimida. Y lo que es igualmente significativo, es posible usar un disolvente relativamente barato, específicamente fenol, para fabricar la resina de poliamida-ácido en solución y reducir todavía más el coste de este disolvente y llevar a cabo la reacción rápidamente a temperatura ambiente por la
- 90.- adición de agua en cantidades que están en la gama de desde 12 a tanto como 85% en peso, referido al peso total del fenol y el agua. La baja viscosidad en solución del polímero en el sistema fenol-agua da como resultado una mejor capacidad para impregnar materiales porosos, más fácil recubrimiento de alambres por medio de hileras, etc., con un contenido de sólidos elevado. Esto era enteramente inesperado y de ningún modo podía predecirse porque se creía que debían observarse condiciones anhidras al fabricar la resina de poliamida-ácido. El uso de esta mezcla relativamente barata de fenol
- 100.- y agua ha evitado la necesidad de usar calor y disolventes anhidros caros, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona o N,N-dimetil acetamida, que se pierden o recuperan a un costo considerable, aumentando así el costo de las resinas de poliamida-ácido intermedias y resinas de poliimida derivadas de
- 105.- las mismas.

- También se ha descubierto inesperadamente que se pueden usar cantidades de agua con el fenol superiores a las antes estipuladas en aproximadamente un 29% si se incorpora a la mezcla disolvente un compuesto de amonio de la clase de
- 110.- amoniaco o sales amónicas de ácidos monocarboxílicos orgánicos de la fórmula  $\text{NH}_4\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$  donde R es un radical hidrocarbonado monovalente (por ejemplo alcohol, arilo, alcarilo y aralcohol) tal como formiato amónico, acetato amónico, propionato amónico, butirato amónico o benzoato amónico. Se ha



339949

- 115.- encontrado, por ejemplo, que añadiendo el amoniaco (entendiéndose que este término incluye la adición del amoniaco como hidróxido amónico al disolvente fenol-agua) podemos aumentar la miscibilidad de la poliamida-ácido formada con el disolvente fenol-agua, permitiendo por tanto el uso de cantidades mayores de agua para obtener una solución homogénea transparente sin afectar adversamente la capacidad de usar tales soluciones para los propósitos pretendidos. Como una ventaja ulterior de la incorporación del compuesto amónico a la solución de poliamida-ácido antes descrita, es posible
- 120.- usar las soluciones para electro-recubrir con los poliamida-ácidos sobre sustratos metálicos. Estas películas eléctricamente depositadas pueden curarse luego por aplicación de calor (aproximadamente 150-300°C.) para formar recubrimientos adherentes de poliamida que sirven como aislamiento eléctrico a elevadas temperaturas o para proteger los acabados contra la corrosión.
- 125.-
- 130.-

El término "electro-recubrimiento" se utiliza para cubrir un procedimiento mediante el cual se forman recubrimientos orgánicos sobre superficies eléctricamente conductoras, por la acción de una corriente eléctrica continua. La superficie sobre la cual tiene lugar la deposición del material orgánico funciona como un electrodo. Este electrodo, junto con otro de polaridad opuesta es sumergido en un baño de electro-recubrimiento del tipo aquí descrito. Dentro del baño, un potencial eléctrico adecuado provoca el desplazamiento de las moléculas orgánicas cargadas, o en algunos casos, las partículas coloidales, para efectuar una rápida deposición de las resinas de poliamida-ácido sobre el sustrato que se está recubriendo. En el caso presente, el baño de recubrimiento eléc-

135.-

140.-

- 7 - 339949<sup>e</sup>



145.- trico era una solución de poliamida-ácido en la cual, las moléculas polímeras negativamente cargadas se depositan sobre el ánodo.

El peso del compuesto amónico que puede añadirse a la solución de fenol-agua para aumentar la miscibilidad de la poliamida-ácido con el disolvente fenol-agua puede variarse ampliamente. La adición de cantidades muy pequeñas provocó una mejora insignificante en la capacidad de usar más agua y en la miscibilidad de los componentes. Así, podemos usar el compuesto amónico, calculado como amoníaco en cantidades

155.- que van desde 0,001 a 25% o más, en peso, basadas en el peso total del disolvente fenol-agua. La siguiente Tabla muestra el efecto de añadir hidróxido amónico del 28% a una solución de fenol-agua a 23°C. y la miscibilidad de las mezclas de fenol-agua con ello obtenidas:

160.-

TABLA

Efecto del  $\text{NH}_3$  sobre la miscibilidad  
de las mezclas de fenol-agua

	<u>% en peso de <math>\text{H}_2\text{O}</math> en la mezcla fenol-agua</u>	<u>% en peso de <math>\text{NH}_3</math> añadido para aumentar la miscibilidad</u>
165.-	30,0	0 (Inmiscible)
	34,6	0,5 (Miscible)
	38,0	1,0 (Miscible)
	39,0	2,0 (Miscible)

170.- a) Basado en el peso total del disolvente fenol-agua.

Hemos podido usar mezclas disolventes compuestas de aproximadamente 20% de fenol y 80% de agua, empleando una cantidad suficiente del compuesto amónico para provocar la solubiliza-

339949<sup>28</sup>



- 175.- ción de la poliamida-ácido en la mezcla fenol-agua y la miscibilidad de todos los ingredientes. El líquido de miscibilidad es ventajosamente ampliado más allá del obtenido en ausencia del aditivo de compuesto amónico en al menos un 25 ó 30% á fin de obtener un máximo rendimiento de la solución con fines de recubrimiento. Naturalmente, es obvio que la
- 180.- capacidad para usar cantidades aumentadas de agua reduce ulteriormente el coste del disolvente y por tanto el coste de la solución de poliamida-ácido. Es importante que solamente se emplee fenol con agua, ya que el uso de otros cuerpos fenólicos tales como por ejemplo, cresol o xilenol, introduce
- 185.- un factor de inmiscibilidad cuando se usa agua con estos materiales.

Como precaución ulterior, la cantidad de agua usada con el fenol, cuando no se usa el aditivo amónico, debe estar en la gama de 12-29% en peso, basada en el peso total del fenol y del agua. Si se usa sustancialmente menos del 12% de agua,

190.- la solubilidad del producto de reacción del dianhidrido y la diamina es indeseablemente disminuida, necesitando la aplicación de calor para mejorar la solubilidad, con la amenaza consiguiente de formación de poliimida. Si se usa demasiada agua,

195.- no se obtiene una solución homogénea, pero en cambio se forman emulsiones, y en algunos casos, cuando se utiliza el agua en cantidades elevadas, se forma un sistema bifásico, con el natural perjuicio para la formación de polímero y la utilidad de la mezcla.

200.- La cantidad de agua usada con el fenol debe ser suficiente para mantener el fenol líquido a desde 0°C. hasta temperatura ambiente (aproximadamente 20-30°C.) sin reducir la utilidad del fenol como disolvente para la reacción del dianhidri-

339949

20



do y la diamina. Se prefiere que el agua esté en la gama de  
205.- aproximadamente 15% a aproximadamente 29% en peso, cuando no  
se usa compuesto amónico para mantener el fenol en estado  
líquido a las temperaturas antes mencionadas. Es importante  
también que se emplee dianhidrido de benzofenona o el dian-  
hidrido de la fórmula I con la diamina, a fin de obtener los  
210.- resultados finales deseados mencionados anteriormente.

Si se emplea, en lugar de estos dianhidridos, dianhidri-  
do piromelítico (que es el preferido en la Patente norteamer-  
ricana antes citada N<sup>o</sup>. 3.179.614) con la mezcla fenol-agua,  
no sólo los reactivos no son solubles en dicha mezcla, sino  
215.- que cualquier polímero formado incluso con calor, precipita-  
rá e impedirá por tanto el uso de cualquier producto de reac-  
ción con fines de recubrimiento en los que se necesite una  
solución homogénea transparente.

Al llevar a cabo la reacción, es preferible añadir el  
220.- dianhidrido a la diamina disuelta en la mezcla fenol-agua y  
dejar reposar la mezcla ventajosamente con agitación a tem-  
peraturas ambiente, empleando refrigeración si fuese necesari-  
o para mantener la temperatura de la mezcla por debajo de  
40°C. para impedir la formación de poliimida. El uso de un  
225.- procedimiento continuo para hacer estos poliamida-ácidos es  
ayudado especialmente por el uso del disolvente fenol-agua,  
a causa de la capacidad para efectuar el enfriamiento o re-  
frigeración de la mezcla de reacción, y aprovechar la solubi-  
lidad de los reactivos y la poliamida-ácido intermedia en el  
230.- disolvente fenol-agua y el bajo coste de la mezcla disolven-  
te.

Las distintas diaminas que se han encontrado útiles para  
reaccionar con los dos dianhidridos antes descritos son las



339949

- 235.- varias alcoholendiaminas, especialmente aquellas en las que el grupo alcoholeno contiene de 2-8 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, 2-metilpropilendiamina, 1,2-diaminobutano, pentametilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina y octametilendiamina. De los distintos diaminobencenos, la m-fenilendiamina
- 240.- dará polímeros con los anhídridos carbonildiftálicos que son solubles en los disolventes fenólicos. De las distintas diaminas binucleares, solamente aquellas en las que hay un grupo amino en cada uno de los grupos fenilo, y estos están separados por un radical alcoholeno, carbonilo, oxígeno o sulfonilo, darán productos polímeros con los dianhídridos que
- 245.- son solubles en el disolvente agua-fenol. 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 o 3,4'-oxidianilina, las alcoholendianilinas, especialmente aquellas en las que el grupo alcoholeno tiene de
- 250.- 1-3 átomos de carbono, por ejemplo, metilendianilina, etilendianilina, etilidendianilina, propilidendianilina o propilendianilina, incluyendo los distintos orto-, meta- y para-isómeros de las mismas, 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 fácilmente disponibles son la m-fenilendiamina (MPD) etilendiamina, hexametilendiamina, 4,4'-oxidianilina (ODA), 4,4'-metilendianilina (MDA), y la 4,4'-sulfonildianilina. Las alcoholendiaminas generalmente producen imidas
- 260.- polímeras con los anhídridos carbonil-diftálicos que tienen puntos de reblandecimiento más bajos y menos resistencia a

- 11 -  
339949<sup>28</sup>



la oxidación a temperaturas elevadas que las poliimidas  
265.- preparadas a partir de la diamina aromática antes citada.  
Por tanto, cuando se necesitan tales propiedades, se prefiere  
usar las diaminas aromáticas.

La temperatura inicial, antes de la adición del anhídrido  
puede ser tan baja como sea necesario para mantener  
270.- una solución constante (ventajosamente alrededor de 15-25°C.).

Después de la adición del anhídrido, la temperatura se eleva  
normalmente de 10-15°C, debido al hecho de que la reacción  
es exotérmica. A estas temperaturas, la reacción de adición  
para formar la poliamida ácido está normalmente terminada

275.- al cabo de 15 minutos, como lo demuestra el aumento en la  
viscosidad de la mezcla de reacción. La reacción de ciclización  
para formar las imidas polímeras tiene lugar ventajosamente  
a una temperatura de aproximadamente 125-300°C.

para formar una película flexible, transparente cuando se  
280.- vierte sobre un sustrato de vidrio. Al aplicar recubrimientos  
o depositar películas desde solución, las temperaturas  
empleadas para eliminar el fenol y el agua deben elevarse  
gradualmente para obtener recubrimientos y películas lisos.

285.- De los distintos dianhídridos, el más fácilmente disponible  
y preferido es el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenona  
tetracarboxílico. Estos dianhídridos pueden fabricarse en la  
forma descrita en la Patente norteamericana N.º 3.078.279  
de McCracken y col.

290.- Para formar los productos polímeros solamente se necesita  
mezclar uno o más de los dianhídridos con una o más de las  
aminas antes nombradas en presencia del disolvente líquido  
acuoso-fenólico; entran rápidamente en solución y parecen

339949<sup>28</sup>



- reaccionar casi instantáneamente para producir una solución viscosa polímera de amida ácido 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 fenol-agua usado para fabricar la poliamida-ácido (por ejemplo, 20% de agua). Si se desea, puede usarse una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, en el recipiente de reacción para retrasar la oxidación de las aminas, para producir polímeros de color más claro. Como las proporciones estequiométricas son de 1 mol de amina a 1 mol de dianhidrido, se prefiere usar esencialmente cantidades equimolares del dianhidrido y la diamina, aunque se usa ventajosamente un ligero exceso, por ejemplo, 1,05 moles de la amina por mol del dianhidrido. Pueden usarse monoaminas tales como anilina, p-bifenilamina, bencilamina o anhídridos de un ácido dicarboxílico, tal como anhídrido ftálico o maleico, u otros agentes reactivos con las aminas o ácidos carboxílicos para interrumpir la cadena o modificar los polímeros. Estos pueden añadirse al principio, al final o durante la reacción de formación del polímero y pueden usarse para reaccionar con cualquier ligero exceso de la diamina o del dianhidrido usados inicialmente.

La cantidad de disolvente acuoso fenólico usada debe ser suficiente para producir una solución homogénea con los reactivos y el polímero de poliamida-ácido, y que sin embargo no sea demasiado viscosa para no crear problemas de manejo. Si se usa demasiado fenol, se reduce la ventaja del coste sobre otros disolventes más caros. Las concentraciones óptimas están en la gama de 5-40% en peso de polímero a 60-95% en peso de mezcla disolvente, basada en el uso final.

339949

28

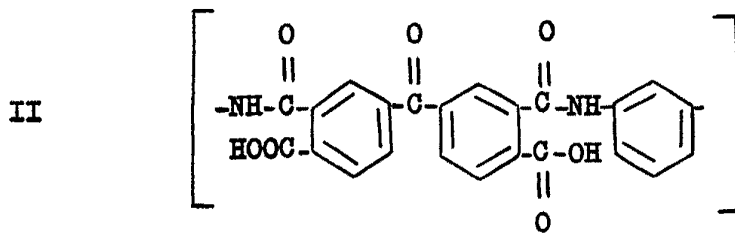


325.- A fin de que los expertos en la técnica puedan comprender mejor la puesta en práctica del invento, se dan los siguientes ejemplos con fines ilustrativos y no limitativos. Todos los porcentajes son en peso, mientras no se indique otra cosa.

EJEMPLO 1.-

330.- En este ejemplo se disolvieron 2,16 grs. de m-fenilendiamina a temperatura ambiente en 34,0 grs. de una mezcla de 80% de fenol y 20% de agua en peso, para obtener una solución transparente; luego se añadieron con agitación 6,44 grs. de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BPDA) en polvo. La elevación exotérmica de la temperatura se controló para mantenerla por debajo de aproximadamente 40°C. durante un período de 15 min. obteniéndose una solución de poliamida-ácido transparente, viscosa, amarillo pálido, sustancialmente libre de grupos poliimida. La resina de poliamida-ácido estaba compuesta de unidades recurrentes de la fórmula:

340.-



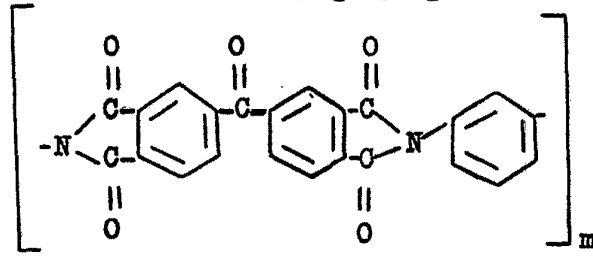
Se vertió una muestra de esta solución sobre un sustrato de vidrio y se calentó gradualmente durante aproximadamente 15 min. a 30-300°C. para dar una película de poliimida tenaz, flexible, insoluble, compuesta esencialmente de unidades recurrente de la fórmula:

350.-

339949



355.- III



en la que m es un entero positivo mayor de 25.

EJEMPLOS 2-19.-

- 360.- En estos ejemplos se hizo reaccionar dianhidrido de 3,3',4,4'-benzofenona (identificado por "BPDA") con varias diaminas orgánicas en la misma forma que en el ejemplo 1, con la excepción de que las proporciones de los reactivos y del fenol y el agua se variaron con el fin de formar soluciones de poliamida-ácidos. De nuevo, se tuvo cuidado para contrarrestar la formación de calor de la reacción y para mantener la temperatura tan próxima a la temperatura ambiente como fue posible. El ejemplo 16 se modificó en el sentido de que algo del fenol se sustituyó por cresol para mostrar la capacidad para sustituir con hasta un 25% en peso de cresol en vez del fenol. El ejemplo 19 empleó dianhidrido piro-melítico (identificado como "PMDA") en lugar del dianhidrido de benzofenona e ilustra la dificultad encontrada al usar PMDA en lugar de BPDA en el disolvente fenol-agua como se evidencia por el hecho de que precipitó el producto de reacción intermedio de poliamida-ácido. Los ejemplos 17 y 18 ilustran el hecho de que cuando se usó 30 ó 50% de agua sin un compuesto amónico, se formó una emulsión o un sistema de dos fases, respectivamente, en contraste con las soluciones transparentes obtenidas después de 15 minutos en los ejemplos 2-16. La Tabla I muestra los ingredientes y las proporciones usadas de



los mismos, y la clase de película que se derivó por vertido de la solución de resina intermedia sobre un sustrato de vidrio y un calentamiento gradual ulterior de la película  
385.- vertida durante aproximadamente 15 min. a una temperatura de aproximadamente 25-300°C. para volatilizar el disolvente y para formar el producto final de poliimida. En cada caso se obtuvo una solución transparente con el EPDA después de 15 minutos.

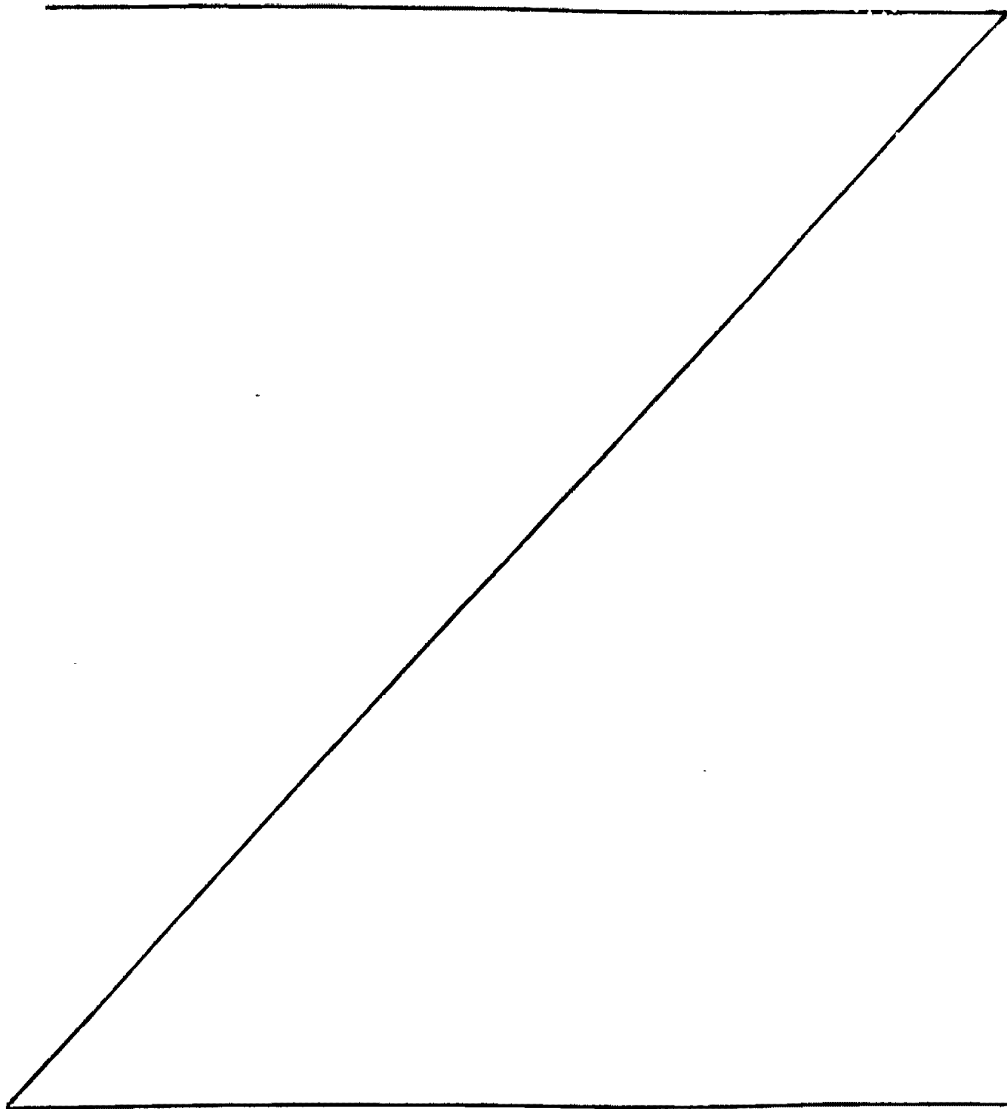


TABLA I

339949<sup>28</sup>



390.-

395.-

400.-

405.-

410.-

415.-

420.-

425.-

430.-

Ejem- plo.	Disolvente		Dianhidrido Grs.	Diamina		Película curada.
	Grs.	% de in- grediente		Grs.	Tipo.	
2	35,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	1,08 m-fenilendia- mina. 2,0 metilendianili- na.	Flexible	
3	35,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	2,44 2,4-toluendia- mina.	Flexible	
4	39,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	2,32 hexametilen- diamina.	Flexible	
5	61,1	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	12,88	2,40 etilendiamina.	Flexible	
6	47,8	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	5,52 1,3-bis(delta- aminobutil)te- trametildisi- loxano.	Flexible	
7	52,2	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	4,00 metilendiani- lina.	Flexible	
8	44,8	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	4,76 4,4'-sulfonil- dianilina.	Flexible	
9	35,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	2,16 m-fenilendia- mina.	Flexible	
10	35,0	75 fenol 25 H <sub>2</sub> O	6,44	2,16 m-fenilendia- mina.	Flexible	
11	12,9	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	2,16 m-fenilendiami- na.	Flexible	
12	39,0	84 fenol 16 H <sub>2</sub> O	6,44	2,32 hexametilen- diamina.	Flexible	
13	38,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	2,00 oxidianilina 1,08 m-fenilendia- mina.	Flexible	
14	38,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	1,98 metilendiani- lina. 1,08 m-fenilendia- mina.	Flexible	
15	39,0	80 fenol 20 H <sub>2</sub> O	6,44	1,98 metilendiani- lina. 1,16 hexametilen- diamina.	Flexible	

Continúa....



(continuación TABLA I)

Ejemplo.	Disolvente		Dianhidrido	Diamina		Película curada.
	Grs.	% de ingrediente	Grs.	Grs.	Tipo.	
435.-	16	35,0 fenol 14,5 H <sub>2</sub> O 15,5 cresol	6,44	2,16	m-fenilendiamina (agitada durante 12 hrs. a temperatura ambiente, solución transparente)	Flexible
440.-	17	35,0 fenol 30 H <sub>2</sub> O	6,44	2,16	m-fenilendiamina	----
	18	35,0 fenol 50 H <sub>2</sub> O	6,44	2,16	m-fenilendiamina	----
445.-	19	34,0 fenol 20 H <sub>2</sub> O	4,36	4,00	oxidianilina	----

EJEMPLO 20.-

En este ejemplo se hicieron reaccionar por separado el BPDA y el dianhidrido de la fórmula I (que puede prepararse por reacción bajo calor del anhídrido 4-cloroformil-ftálico y la N,N'-difenil parafenilendiamina en un disolvente de triclorobifenilo, calentando los reactivos a 260°C. durante 20 min. en atmósfera de nitrógeno), con varias arilendiaminas en la forma descrita en el ejemplo 1. Después de formación en cada caso de una solución transparente de la correspondiente poliamida ácido, la solución se vertió sobre un sustrato de vidrio igual que en el ejemplo 1 y se eliminó el disolvente aumentando lentamente el calor durante aproximadamente 15 min. a una temperatura que varía de 25-300°C. En cada caso, se obtuvo una película transparente, tenaz y flexible que comprende una resina de poliimida derivada de la



resina de poliamida-ácido intermedia. La siguiente Tabla II muestra los distintos ingredientes usados, junto con las proporciones empleadas en cada caso para hacer la poliamida-ácido correspondiente.

465.-

TABLA II

Ejemplo	Disolvente		Dianhidrido		Diamina	
	Grs.	Ingredientes	Tipo	Grs.	Tipo	Grs.
20A	34,4	84% fenol 16% agua	BPDA	6,44	MPD	2,16
470.- 20B	41,0	84% fenol 16% agua	BPDA	6,44	MDA	4,0
20C	14,3	84% fenol 16% agua	DA	3,04	MPD	0,54
475.- 20D	16,0	84% fenol 16% agua	DA	3,04	MDA	1,0
20E	41,0	84% fenol 16% agua	BPDA	6,44	ODA	4,0
20F	34,4	84% fenol 16% agua	BPDA	6,44	MPD	2,16

480.- MDA = metilendianilina

MPD = metafenilendiamina

ODA = oxidianilina

DA = dianhidrido de la fórmula I

El siguiente ejemplo ilustra la capacidad para electro-  
 485.- recubrir con soluciones de poliamida-ácido mediante el uso del compuesto amónico antes mencionado. El aparato utilizado se describe en la única figura del dibujo adjunto y comprendía un recipiente de vidrio de electro-recubrimiento 1 (en el cual tiene lugar la deposición del polímero 2) dotado  
 490.- con medios agitadores 3. El cátodo 4 en todos los casos fue

339949



una placa plana de cobre de 5,08 cm. x 2,54 cm. x 0,15 cm., colocada a 4,5 cm. de la superficie metálica a recubrir, que se usó como el ánodo 5. Se hizo pasar por 6 una corriente alterna de 110 voltios aproximadamente. Se aplicaron 5 voltios desde un cargador 7 de baterías de 12 voltios unido a un transformador 8 ajustable de 5 amperios entre el cátodo y la superficie a recubrir. Como la carga disminuía a medida que aumentaba el recubrimiento, el voltaje de salida tendía a aumentar, necesitándose por tanto controlarlo para mantener un voltaje constante a medida que avanzaba la deposición eléctrica. Antes de recubrirla, la muestra a recubrir se limpió con lana de acero, se sumergió en ClH, se lavó con agua y luego se dejó secar soplando con nitrógeno. Se conectó la corriente antes de sumergir la superficie a recubrir en el baño de recubrimiento. El circuito incluía un interruptor medidor de tiempo 9 para controlar el tiempo de deposición, e instrumentos apropiados 10 y 11 para medir el voltaje y la corriente continua respectivamente. Se obtuvieron recubrimientos satisfactorios con materiales anódicos de cobre (incluyendo alambre y cobre), acero inoxidable, níquel, aluminio y latón. Se obtuvieron recubrimientos uniformes sobre placas planas, alambres redondos y bobinas redondas usadas para bobinas de relés.

EJEMPLO 21.-

En este ejemplo, la formación del poliamida-ácido fue sustancialmente igual que la descrita en el ejemplo 1. La solución de poliamida-ácido que contenía 70% de fenol y 30% de agua se preparó con un exceso estequiométrico de 4 moles por ciento de la diamina sobre el BPDA. En todos los ejemplos, el tiempo de electro-recubrimiento se mantuvo en 5 min.; el espesor de recubrimiento máximo para todos los fines prácti-



339949

cos se obtuvo sin embargo después de 30-60 segundos. Pueden obtenerse, si se desea, unas mayores velocidades de deposición y espesor de película con voltajes más elevados. La siguiente Tabla III muestra las particulares diaminae usadas, los pesos de cada diamina, la cantidad de hidróxido amónico utilizada y la clase de recubrimiento obtenida. En cada ejemplo, el voltaje fue de 5 voltios durante 5 minutos y el tiempo de curado del recubrimiento depositado eléctricamente para formar la resina de poliimida fue de 30 min. a 90°C. y luego de 30-45 min. a 150°C.

TABLA III

Muestra No.	Peso de BPDA grs.	Diamina		Grs. de $\text{NH}_4\text{OH}$	Grs. de disolvente fenol-agua	Observaciones	
		Clase	Peso en grs.				
535.-	21A	3,22	MDA	2,062	1	47,5	Película flexible de 0,012 mm. de grueso. Excelente recubrimiento en las esquinas.
540.-	21B	3,22	MPD	1,124	1	47,6	Película flexible de 0,006 mm. de grueso. Recubrimiento en las esquinas satisfactorio.
545.-	21C	3,22	ODA	2,082	1	47,6	Muestra como en 21A.
550.-	<sup>b</sup> 21D	3,22	MDA	2,062	1	47,6	Película dura, adherente de 0,006 mm. de grueso.
555.-	<sup>c</sup> 21E	3,22	MDA	2,062	1	47,6	Película dura, adherente de 0,006 mm. de grueso.

<sup>a</sup>28% de  $\text{NH}_3$

560.- <sup>b</sup>El compuesto amónico fue acetato amónico.

<sup>c</sup>El compuesto amónico fue benzoato amónico.



EJEMPLO 22.-

Se mezclaron entre sí aproximadamente 34,9 grs. de agua destilada y 60 grs. de fenol destilado. Mientras se agitaba la mezcla se añadieron 7,14 grs. de hidróxido amónico que contenía 28% en peso de amoníaco dando lugar a que la primera mezcla de dos fases se convirtiera en una mezcla líquida transparente, de una sola fase, en la cual el disolvente se componía de 40 grs. de agua, 60 grs. de fenol y 2,0 grs. de amoníaco disuelto. A esta última mezcla disolvente se añadieron con agitación 4,124 grs. de metilendianilina y 6,444 grs. de dianhidrido de benzofenona que reaccionaron en la forma descrita en el ejemplo 1, dando una solución transparente con un 9,55% de sólidos de la resina de poliamida-ácido correspondiente. Una película de la solución vertida sobre un sustrato de vidrio y curada después a 200°C. durante 5 minutos, produjo una película, tenaz, transparente, flexible de la resina de poliimida correspondiente. La solución de poliamida antes descrita se usó como baño para recubrir eléctricamente una superficie de cobre en la misma forma que se hizo en el ejemplo 21 empleando 5 volts. durante aproximadamente 5 min. La película depositada se calentó a aproximadamente 150-165°C. durante 15 min. para obtener una película de 0,005 mm. que era transparente y flexible.

585.- EJEMPLO 23.-

A 9,8 grs. de agua destilada se añadieron 2,5 grs. de hidróxido amónico (28%  $\text{NH}_3$ ) 14,8 grs. de fenol y 4,124 grs. de MDA, añadiendo el hidróxido amónico al agua antes que el fenol. Después de agitar vigorosamente la mezcla se añadieron 6,44 grs. de BPDA y la mezcla se agitó de nuevo durante aproximadamente 15 min. mientras se mantenía la temperatura de la

339949<sup>28</sup>



- mezcla de reacción por debajo de 40°C. A la solución viscosa de poliamida-ácido obtenida se le añadieron 68,8 grs. de agua destilada y 1 grs. del hidróxido amónico antes mencionado y el contenido se agitó todavía para dar una solución polimera final en la que la composición del disolvente era 84,6% de agua y 15,4% de fenol siendo la concentración de amoníaco de 0,93% en peso de la solución. Una película de la solución vertida sobre un sustrato de vidrio y curada durante 4 min. a 250°C. fue tenaz y flexible. Además, esta solución de resina homogénea era estable a temperatura ambiente incluso después de 7 días y continuó dando películas de poliimida tenaces y flexibles. Esta solución de resina de poliamida-ácido se usó para electro-depositar películas sobre cobre a voltajes de hasta 36 volts. en la forma descrita en el ejemplo 21. Después de calentar la película electrodepositada durante 4 min. a 250°C., se obtuvo una película tenaz y flexible de poliimida. Una ventaja significativa de usar una mayor concentración de agua en el disolvente fue el hecho de que el "recubrimiento escurrido" adherido a la pieza de ensayo después de sacarla del baño de electro-recubrimiento y antes de curarla a la fase de poliimida, podía eliminarse lavándolo con agua sin afectar a la película electrodepositada sin curar, compacta, tenaz adherida a la superficie de cobre.
- 595.-  
600.-  
605.-  
610.-  
615.-

Aunque la utilidad de las soluciones polimeras 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, estas resinas de poliamida-ácido pueden convertirse en poliimidadas

620.-



- y emplearse como aislamiento sobre un núcleo conductor muchas veces recubierto previamente con otro polímero, o viceversa, para dar recubrimientos estratificados, aislados
- 625.- sobre el alambre para mejorar las propiedades del aislamiento. Pueden también usarse como barnices de inmersión para impregnar bobinas de alambre previamente aislado, es decir, en los rotores e inductores de motores y generadores, estas resinas pueden usarse también en composiciones de polvo de
- 630.- moldeo, mezclando con diversas cargas, por ejemplo, harina de madera, tierra de diatomáceas, carbones, sílice, granos abrasivos, por ejemplo carborundo o polvo de diamante. Estos polímeros son útiles asimismo en la preparación de fibras, como impregnantes y materiales de unión para estratificados
- 635.- metálicos y fibrosos, etc. Los polímeros en forma de película son adecuados como dieléctrico en la fabricación de condensadores o como aislante en ranuras de motores.

- Se ha encontrado que, de acuerdo con el procedimiento aquí descrito, es posible sintetizar poliamida-ácidos completamente aromáticos en sistemas acuosos fenol-agua baratos sin necesidad de ningún calentamiento. Este simple procedimiento directo permite la preparación de soluciones de recubrimiento que son fácilmente preparadas y que tienen una mayor flexibilidad en aplicación a superficies de vidrio y metálicas.
- 640.-
- 645.-
- 650.-
- tálicas. Como no se requiere sustancialmente calentamiento, puede aplicarse una técnica de mezclado muy simple para producir una solución polímera útil para unir fibras de vidrio, para fabricar estratificados y para recubrir sustratos metálicos para su uso como películas térmica y eléctricamente aislantes.

Se observará, naturalmente, por los expertos en la téc-

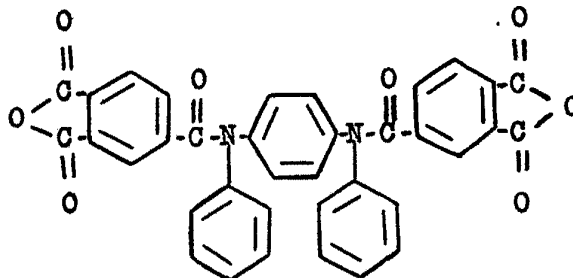


655.- nica que pueden emplearse otros dianhidridos de benzofenona y otras diaminas en lugar de los ya citados en los ejemplos precedentes, habiéndose dado previamente muchas ilustraciones de estos reactivos, sin apartarse del alcance del invento. Puede comprenderse también que las relaciones de los reactivos, así como las proporciones del cuerpo fenólico y el agua, las condiciones de la reacción, la formación de la poliamida-ácido intermedia y del producto final de poliimida pueden también variarse ampliamente de acuerdo con el espíritu del invento. No se excluye la incorporación de otros aditivos, tales como estabilizadores a la luz, inhibidores de la corrosión, aditivos igualadores, etc.

N O T A.-  
\*\*\*\*\*

665.- 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:

670.- 12.- Un procedimiento para fabricar una solución de poliamida-ácido que comprende disolver una mezcla de ingredientes que comprende (a) un dianhidrido de benzofenona o un dianhidrido de la fórmula:



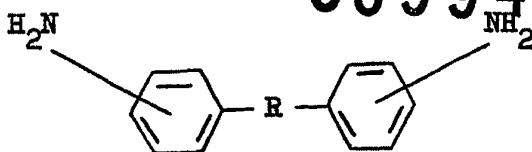
675.-

o una mezcla de los mismos, (b) una diamina, siendo dicha diamina una alcohilendiamina C<sub>2-8</sub>, m-fenilendiamina o una

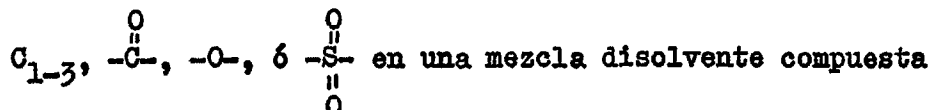


680.- diamina que tiene la fórmula:

339949



685.- o una mezcla de las mismas, en la cual R es un alcoholeno



esencialmente de fenol y agua, en la cual el agua está presente en una cantidad igual a al menos 12% en peso basada en el peso total de fenol y agua, siendo tal la cantidad de

690.- agua empleada de modo que se mantenga la solución en estado líquido a temperaturas ambiente y se haga 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.

695.- 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual se añade un compuesto amónico elegido de la clase consistente en amoníaco y sales amónicas de ácidos monocarboxílicos al disolvente fenol-agua para mejorar la miscibilidad con la poliamida-ácido.

700.- 3º.- Un procedimiento según los puntos 1º ó 2º, en el cual la mezcla disolvente de fenol contiene de 15-25% en peso de agua.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º-3º, en el cual la diamina es m-fenilendiamina, 4,4'-metilendianilina o mezclas de las mismas.

705.- 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º-4º, en el cual el dianhidrido es dianhidrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico.



62.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA SOLUCION DE  
710.- POLIAMIDA-ÁCIDO", todo tal y conforme se describe en la pre-  
sente memoria, la cual consta de 712 líneas y a título de  
ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 28 ABR 1967

JULIO DE PABLOS  
E. P.

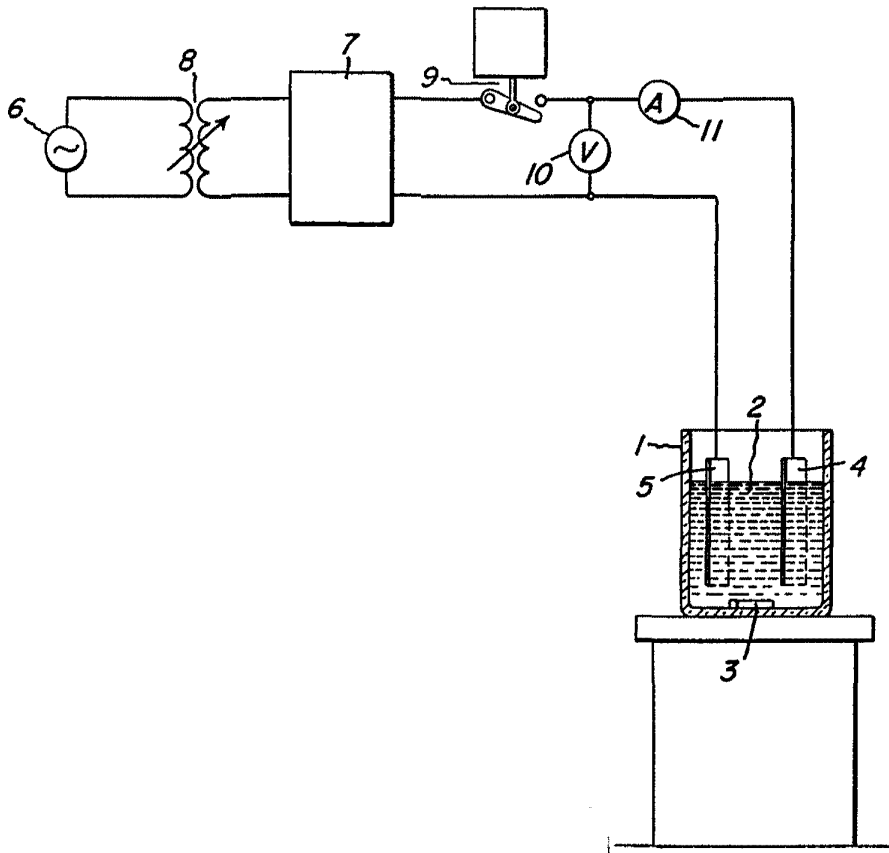
Fdo: Vicente Morillas

ESCALA VARIABLE.

28



339949



Madrid, 28 FEB 1967  
BUREAU DE PABLOE

Páas: Vicent# Verillas