



339950

MEMORIA DESCRIPTIVA.-
=====

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

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

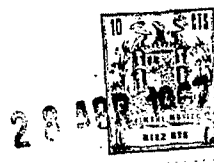
=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

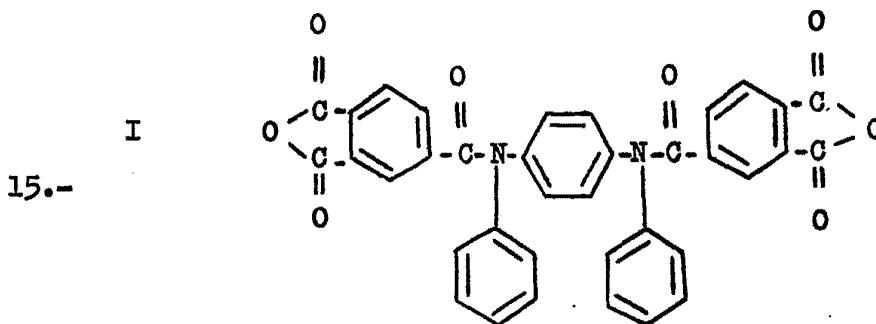
(P. 2.686.- CG.)
(Dkt.- 15D-4824)



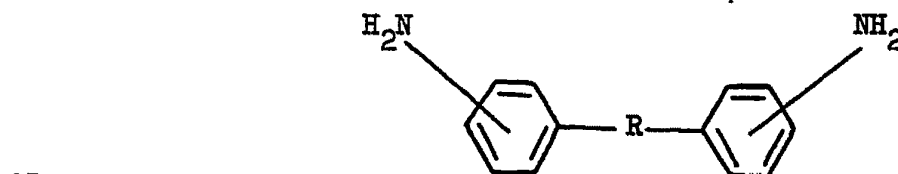
339950

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

- 5.- formar en agua una mezcla de ingredientes que comprende (a) al menos un dianhidrido elegido del grupo consistente en dianhidrido de benzofenona (por ejemplo dianhidrido del ácido 2,2',3,3'-, 2,3,3', 4'-, 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico), dianhidrido piromelítico, anhídrido de etilenglicol
- 10.- bis trimelitato, y un dianhidrido de la fórmula



- (b) al menos una diamina elegida del grupo consistente en
- 20.- alcoholendiaminas C₂₋₈; m-fenilendiamina, y diaminas de la fórmula





en la cual R es un radical divalente elegido del grupo consistente en alcoholeno C₁₋₃, $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$, $-O-$ y $\begin{matrix} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{matrix}$, y (c) una amina soluble en agua elegida del grupo consistente en aminas terciarias, y aminas terciarias con aminas secundarias, y

- 30.- (2) dejar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura inferior a 40°C., por ejemplo desde 20°C. hasta temperaturas ambientes, tales como 25-30°C., para formar la poliamida ácido sustancialmente libre de grupos poliimida derivados de la poliamida-ácido. El invento incluye también el
- 35.- empleo de soluciones conductoras de poliamida-ácidos, tales como las antes descritas, para electro-recubrimiento de distintos sustratos.

La Patente norteamericana No. 3.179.614, expedida el 29 de Abril de 1.965, describe una clase de resinas que comprenden

- 40.- de resinas de poliamida-ácido que se preparan generalmente por reacción de un dianhidrido de un ácido tetracarboxílico con diversas diaminas. El dianhidrido más ampliamente usado es el dianhidrido piromelítico, aunque esta Patente describe un número de otros dianhidridos. De acuerdo con esta Patente,
- 45.- el dianhidrido y la diamina son hechos reaccionar en presencia de un número de disolventes orgánicos que se citan, tanto para los reactivos como para la amida ácido polímera intermedia. Además, esta Patente indica la necesidad de emplear disolventes para la reacción que son relativamente caros y no
- 50.- están 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 ser calentada a una temperatura elevada de por ejemplo, 100-160°C.



- 55.- para hacer reaccionar el dianhidrido y la diamina, ya que los productos de reacción no son solubles en este disolvente a temperatura ambiente. Sería deseable formar tal poliamida-ácido en un disolvente barato del polímero que permaneciera soluble a temperatura ambiente y que mostrara una baja viscosidad en solución para permitir el uso de la solución con fines de recubrimiento. Después de formar o recubrir un sustrato, la poliamida-ácido se convertiría fácilmente a la forma de poliimida por medios químicos o térmicos para dar productos que tienen una excelente resistencia a los disolventes y resistencia a fluir a temperaturas elevadas.
- 60.-
- 65.- Se ha descubierto inesperadamente que es posible preparar tales resinas solubles de poliamida-ácido en agua como disolvente sin necesidad de usar calor, que están sustancialmente libres de cualesquiera grupos poliimida. Y lo que es igualmente significativo, es posible usar tal disolvente barato para poner en solución la resina de poliamida-ácido y llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente rápidamente por la adición del aditivo anterior. La solubilidad y la baja viscosidad en solución del polímero del sistema agua-aditivo tienen como resultado una capacidad mejorada para impregnar materiales porosos y más fácil recubrimiento de alambres por medio de hileras con un elevado contenido de sólidos. Esto era enteramente inesperado y no podía predecirse en modo alguno porque se creía que debían observarse condiciones anhidras en la fabricación de la resina de poliamida-ácido. El uso de esta mezcla barata de agua y aditivo ha evitado la necesidad de usar disolventes anhidros caros, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetil-acetamida, o usar calor con un disolvente de cresol.
- 70.-
- 75.-
- 80.-



- 85.- Se ha descubierto inesperadamente que la poliamida-ácido permanece soluble en un disolvente de agua incluso a temperatura ambiente y que tiene una baja viscosidad en solución si incorporamos en el disolvente como aditivo, una amina terciaria soluble en agua tal como piridina, dimetil-etanolamina o N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, o tal amina terciaria con una amina secundaria soluble en agua, tal como dietilamina o morfolina. La cantidad de agua con relación al aditivo puede variarse ámpliamente desde 25-85% en peso de agua. Así, la cantidad de aditivo varía ámpliamente desde 15-75% en peso de aditivo. Como una ventaja ulterior de incorporar el aditivo de amina en la solución de poliamida-ácido antes mencionada, se ha encontrado que es posible usar las anteriores soluciones de poliamida-ácido conductoras para electro-recubrimiento de las poliamida-ácidos sobre sustratos metálicos. Estas películas eléctricamente depositadas pueden ser curadas luego por aplicación de calor (aproximadamente 150-300°C.) para formar recubrimientos de poliamida adherentes que sirven como aislamiento eléctrico a elevadas temperaturas, tienen una resistencia a la perforación dieléctrica excepcionalmente alta y protegen los sustratos contra la corrosión.
- 90.-
- 95.-
- 100.-
- 105.-

El término "electro-recubrimiento", tal como se usa aquí, quiere decir un procedimiento por el cual se forman recubrimientos orgánicos a partir de soluciones de poliamida-ácido, "eléctricamente conductoras" sobre superficies eléctricamente conductoras por la acción de una corriente eléctrica continua. La superficie sobre la que tiene lugar la deposición del material orgánico, es decir, la poliamida-ácido, funciona como un electrodo. Este electrodo, junto con otro de pola-

110.-



- 115.- ridad opuesta, es sumergido en un baño conductor de electrorecubrimiento del tipo descrito en el presente invento. Dentro del baño, un potencial eléctrico aplicado provoca el desplazamiento de las moléculas orgánicas cargadas o, en algunos casos, partículas coloidales para efectuar la rápida deposición de las resinas de poliamida-ácido sobre el sustrato que se está recubriendo. En el caso presente, el baño de recubrimiento eléctrico era una solución de amida poliácida en el cual las moléculas polímeras negativamente cargadas se depositan sobre el ánodo.

- 125.- Para llevar a cabo la reacción, es preferible añadir la diamina al agua disolvente y agitar después de que se han añadido y agitado el dianhidrido y el aditivo de amina a temperaturas ambiente, empleando refrigeración si fuera necesario, para mantener la temperatura de la mezcla por debajo de 40°C. para impedir la formación de poliimida. El uso de un procedimiento continuo para fabricar estas poliamida-ácidos es especialmente ayudado por el uso del aditivo de amina en el disolvente para aprovechar la solubilidad de los reactivos y la poliamida-ácido intermedia en el agua disolvente y el bajo costo de la mezcla disolvente.

- 135.- Las distintas diaminas que se han encontrado útiles para reaccionar con los dianhidridos antes descritos, son las distintas alcoholendiaminas, especialmente aquellas en las cuales el grupo alcohol contiene de 2-8 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, 2-metilpropilendiamina, 1,2-diaminobutano, pentametilendiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina u octametilendiamina. De los distintos diaminobencenos, la m-fenilendiamina dará polímeros con los anhídridos carbonil-diftálicos que



- 145.- son solubles en el agua disolvente con el aditivo de amina. De las distintas diaminas binucleares, aquellas diaminas 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 productos polímeros con
- 150.- los dianhidridos que son solubles en el disolvente agua-aditivo. Ejemplos típicos de tales diaminas son las distintas orto-, meta- y para-oxidianilinas isómeras, por ejemplo, 2,2'-oxidianilina, 3,3'-oxidianilina, 4,4'-oxidianilina, 2,3'-oxidianilina, 2,4'-oxidianilina, 3,4'-oxidianilina, las alcohilendianilinas, especialmente aquellas en las que el grupo alcohileno tiene de 1-3 átomos de carbono, por ejemplo, metilendianilina, etilidendianilina, etilendianilina, propilidendianilina, propilendianilina, incluyendo los distintos isómeros orto-, meta- y para- de las mismas, los distintos isómeros orto-, meta- y para- de la diaminobenzofenona y los distintos isómeros orto-, meta- y para- de la sulfonildianilina. De estas diaminas, las más fácilmente disponibles son la m-fenilendiamina (m-PDA), etilendiamina, hexametilendiamina, 4,4'-oxidianilina (ODA), 4,4'-metilendianilina (MDA) y la
- 165.- 4,4'-sulfonildianilina. Las alcohilendiaminas dan generalmente imidas polímeras con los anhídridos carbonildiftálicos que tienen puntos de reblandecimiento más bajos y menos resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas que las poliimidas preparadas a partir de las diaminas aromáticas antes indicadas. Por tanto, cuando se requieren tales propiedades, se
- 170.- prefiere usar las diaminas aromáticas.

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



- 175.- se eleva normalmente de 10 a 152, debido al hecho de que la reacción es exotérmica. A estas temperaturas, la reacción de adición para formar la poliamida-ácido está normalmente terminada al cabo de 30 min., como se muestra por 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 es vertida sobre un sustrato de vidrio. Al aplicar recubrimientos o depositar películas de la solución, las temperaturas usadas para eliminar el agua deben elevarse gradualmente para obtener recubrimientos y películas lisos.

- De los distintos dianhidridos, los más fácilmente disponibles y preferidos son: dianhidrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, que puede obtenerse en la forma descrita en la Patente norteamericana No. 3.078.279 de McCracken y col., dianhidrido piromelítico, anhídrido de etilenglicol bis trimelitato, y el dianhidrido de la fórmula I. Para formar los productos polímeros sólo se necesita mezclar uno o más de los dianhidridos con una o más de las aminas antes mencionadas y con uno de los aditivos antes nombrados, en presencia de agua disolvente, entran en solución rápidamente y parecen reaccionar casi instantáneamente para dar una solución viscosa de la amida ácido polímera que permanece líquida y homogénea a temperatura ambiente. Si se desea, puede usarse una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno en el recipiente de reacción para retardar la oxidación de las aminas para dar polímeros de color más claro, ya que las proporciones estequiométricas son de 1 mol de amina por 1 mol de dianhidrido. Se prefiere usar cantidades esencialmente equimolares del
- 190.-
 - 195.-
 - 200.-



- 205.- dianhidrido y la diamina, aunque se usa ventajosamente un ligero exceso, por ejemplo, 1,05 moles de la amina por mol del dianhidrido. Las monoaminas tales como anilina, p-bifenilamina, bencilamina, o anhídridos de un ácido dicarboxílico, tal como anhídrido ftálico o anhídrido maleico u otros agentes reactivos con aminas o ácidos carboxílicos, pueden usarse para interrumpir la cadena o modificar los polímeros. Estos pueden añadirse al principio, durante o al final de la reacción de formación del polímero y pueden usarse para reaccionar con cualquier ligero exceso de la diamina o del dianhidrido usado inicialmente.
- 210.-
- 215.-

La cantidad de disolvente acuoso 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 a fin de no crear problemas de manejo. Las concentraciones óptimas están en la gama de 5-40% en peso de polímero y 60-95% en peso de mezcla disolvente, basado en el uso final.

- 220.-
- A fin de que aquellos expertos en la técnica puedan comprender mejor la puesta en práctica del invento, se dan los siguientes ejemplos a modo de ilustración y no con fines limitativos. Todos los porcentajes son en peso, excepto cuando se indique otra cosa.
- 225.-

Ejemplo 1.-

- En este ejemplo se disolvieron 20 grs. de 4,4'-metilendianilina (MDA) en 150 ml. de agua destilada y la mezcla se agitó; luego se añadieron 32,3 grs. de dianhidrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico (BPDA) en polvo y 15 ml. de piridina para dar una mezcla heterogénea. Se añadieron 3 partes de 15 ml. de piridina cada una y se obtuvo una solución polímera vis-
- 230.-

339950

28



- 235.- cosa con la adición de la última parte de piridina. La elevación exotérmica de la temperatura se mantuvo controlada por debajo de aproximadamente 40°C. La solución polímera viscosa se filtró luego para dar una solución viscosa, amarilla, muy transparente. Una muestra de esta solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se calentó durante aproximadamente 15 min. de 25-300°C. lentamente para dar una esponja polímera, flexible y tenaz. Otra muestra de la solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se introdujo en una estufa a 80°C. Se obtuvo una película transparente, clara, que con ulterior calentamiento a aproximadamente 300°C. dió una película de poliimida insoluble, amarilla, flexible, tenaz y transparente.
- 240.-
- 245.-

Ejemplos 2-13.-

- En los ejemplos 2-7 y 9-12 se hizo reaccionar BPDA con varias diaminas, tales como m-fenilendiamina (m-PDA), 4,4'-oxidianilina (ODA); hexametilendiamina (HMDA); 4,4'-metilendianilina (MDA) y 1,3-propanodiamina (1,3-PD) en la misma forma que se realizó en el ejemplo 1 con la excepción de que las proporciones de los reactivos, los aditivos, y las proporciones de los aditivos y el disolvente se variaron a fin de formar soluciones de poliamida-ácidos. En el ejemplo 8 se usó anhídrido de etilenglicol bis trimelitato (TDA). En el ejemplo 13 se usó dianhídrido piromelítico (PMDA). De nuevo se tuvo cuidado para contrarrestar la formación de calor de la reacción y para mantener la temperatura tan próxima a la ambiente como fué posible. La siguiente Tabla 1 muestra los ingredientes y proporciones de ingredientes usadas, y la clase de película o esponja que se derivó por vertido de la solución de resina intermedia sobre un sustrato de vidrio y
- 250.-
- 255.-
- 260.-

339950²⁸



265.- después por calentamiento gradual de la película colada durante aproximadamente 15 min. a una temperatura de aproximadamente 30-300°C. para volatilizar el disolvente y formar el producto final de poliimida.

TABLA 1

Ejemplo	Disolvente (gramos)	Aditivo Disolvente	Dianhidrido	
			Tipo	Grs.
270.-	34,4	50% piridina 50% agua	BPDA	6,44
275.-	3	41	50% piridina 50% agua	BPDA 6,44
	4	35	50% piridina 50% agua	BPDA 6,44
280.-	5	34,4	50% dimetil etanolamina 50% agua	BPDA 6,44
	6	34,4	50% N-etilmorfolina 50% agua	BPDA 6,44
285.-	7	34,4	50% N,N,N',N'-tetrametil butanodiamina 50% agua	BPDA 6,44
	8	24,0	50% piridina 50% agua	TDA 4,1
290.-	9	40,0	75% piridina 25% agua	BPDA 6,44
	10	40,0	50% piridina 50% agua	BPDA 6,44
295.-	11	40,0	37,5% piridina 50% agua 12,5% dietilamina	BPDA 6,44
	12	40,0	37,5% piridina 50% agua 12,5% morfolina	BPDA 6,44
300.-	13	40,0	50% piridina 50% agua	BPDA 4,40

339950⁸ AB



Ejemplo	Diamina		Solución a temperatura ambiente	Películas vertidas a 30 - 300g.
	Tipo	Grs.		
	m-PDA	2,16	Transparente	Flexible
305.-	ODA	4,00	Transparente	Flexible
	HMDA	2,32	Transparente	Flexible
	m-PDA	2,16	Transparente	Flexible
	m-PDA	2,16	Transparente	Esponja
	m-PDA	2,16	Transparente	Esponja
310.-	MDA	2,0	Transparente	Flexible
	MDA	4,00	Transparente	Flexible
	1,3-PD	1,48	Transparente	Flexible
	MDA	4,00	Transparente	Flexible
	MDA	4,00	Transparente	Flexible
315.-	MDA	4,00	Transparente	Flexible

Ejemplo 14.-

En este ejemplo se hicieron reaccionar 3,04 grs. del dianhidrido de la fórmula I (que puede prepararse por reacción bajo calor de anhídrido 4-cloroformil ftálico y N,N'-difeníl para fenilendiamina en un disolvente de triclorobifenilo de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud americana de Fred F. Holub N^o. de serie 440.387 presentada el 17 de Marzo de 1.965, y cedida al mismo cesionario que el presente invento) con 1,0 grs. de MDA en la forma descrita en el ejemplo 1. Los 16,0 grs. de disolvente estaban compuestos por 75% de piridina y 25% de agua. Después de la formación transparente de la correspondiente poliamida-ácido, la solución se vertió sobre un sustrato de vidrio igual que en el ejemplo 1, y el disolvente se eliminó aumentando ligeramente el calor durante aproximadamente 15 min. a una tempe-

339950²⁸



ratura que aumentaba desde 25 a 300°C. Se obtuvo una película flexible, tenaz y transparente que comprendía una resina de poliimida derivada de la resina de poliamida ácido intermedia.

335.- Los siguientes ejemplos ilustran la capacidad para recubrir por vía eléctrica la solución de poliamida-ácido con la amina terciaria antes descrita.

El aparato, que se usó en los ejemplos 15-20 se ilustra en el dibujo de una sola figura anejo, tal como se empleó en los ejemplos 15 y 16. Las variantes de este aparato que se emplearon en los ejemplos 17 a 20 se muestran luego bajo los respectivos ejemplos. El aparato 10 comprende un recipiente 11 de electro-recubrimiento (en el cual tiene lugar la deposición de un polímero 12) provisto con medios agitadores 13.

345.- El cátodo 14 era un anillo de alambre de cobre de 1,25 mm., mientras que el ánodo 15 era un alambre de cobre de 1,25 mm. que se colocó a 3,5 cm. del cátodo 14. Se suministró corriente alterna de unos 110 voltios desde una fuente de corriente 16. Se conectó un cargador 17 de batería de 12 voltios a un

350.- transformador 18 ajustable de 5 amperios que estaba conectado a la fuente de corriente 16. El cargador de baterías 17 se reguló por un variac 19. Los conductores 20 y 21 estaban conectados al cátodo 14 y al ánodo 15 respectivamente. Un miliamperímetro 22 estaba conectado al conductor 20, mientras

355.- que se conectó un voltímetro 23 entre los conductores 20 y 21. La corriente se hizo pasar antes de sumergir el ánodo y el cátodo en el baño de recubrimiento agitado. Mientras los siguientes ejemplos de sucesivos recubrimientos se obtuvieron con el ánodo de cobre, incluyendo alambre de cobre, tam-

360.- bién son útiles el acero inoxidable, níquel, aluminio y latón



como materiales para el ánodo.

339950

Ejemplo 15.-

365.- En el ejemplo, el disolvente contenía 85% en peso de agua y 15% en peso de piridina. Se disolvieron 19,8 grs. de MDA en 100 ml. de piridina. Se añadieron 25 ml. de agua a la solución. Se añadieron 32,2 grs. de BPDA a la solución y se agitó a alta velocidad durante 3 min. La mezcla de reacción se enfrió durante 7 min. con lo que su temperatura se mantuvo inferior a 40°C. Se añadieron luego 125 ml. de agua.

370.- Se colocaron 100 ml. de esta solución conductora en el recipiente de electro-recubrimiento antes descrito y mostrado en la única figura del dibujo. Se añadieron 175 ml. de agua destilada para diluir ulteriormente la solución. Se utilizó el aparato 10 para el electro-recubrimiento. Después de dar la corriente se sumergieron un anillo de alambre de cobre de 1,25 mm. usado como cátodo y un alambre recto de cobre de 1,25 mm. que es el ánodo a recubrir, en la solución, que se agitó vigorosamente. El ánodo de alambre se colocó dentro y separado 3,5 cm. del cátodo de alambre en forma de anillo. Se aplicaron 2 voltios entre los electrodos ajustando el variac.

375.- La corriente fue de 15 miliamperios inicialmente y disminuyó a 10 mA. en 30 segs., en cuyo momento se sacaron los electrodos del baño con la corriente dada. El alambre recubierto, que era el ánodo, se lavó con agua dejando una película adherente; 380.- el alambre recubierto se suspendió luego dentro de una estufa a 100°C. durante 1 hora. Después de sacarlo de la estufa, el alambre recubierto se probó para ver si tenía picaduras. 385.-

En este procedimiento, el alambre recubierto se usó como cátodo y un alambre sin recubrir como ánodo en una solución de cloruro de sodio en agua con unas pocas gotas de fenolfta-

390.-



339950

leína. La presencia de picaduras se puso de manifiesto al volverse roja la fenolftaleína por los productos de electro-
lisis catódica formados en ellas. Se aplicó una corriente
continua de 2 voltios entre los electrodos. El alambre recu-
395.- bierto se calentó entonces a 200°C. durante 1/2 hora para con-
vertir la poliamida-ácido al estado de polimida sustancial-
mente libre de picaduras. El espesor de la película medido
con un micrómetro era de aproximadamente 0,0075 mm. Los elec-
trodos en este ejemplo y en los ejemplos 16-19 se prepararon
400.- inicialmente limpiando su superficie con lana de acero fina,
sumergiéndolos en ClH, luego en acetona y lavándolos con agua
destilada y finalmente secándolos al aire.

Ejemplo 16.-

En este ejemplo se siguió la misma solución, la misma
405.- geometría de electrodos y los mismos métodos y aparato que los
descritos en el ejemplo 15. Sin embargo, el voltaje inicial
aplicado fue de 1,2 voltios. Este voltaje se aumentó a 1,8
voltios después de 1-1/2 minutos y a 2,1 voltios después de
3 minutos. Después de 1/2 minuto se retiraron los electrodos
410.- del baño. La corriente era de 12 mA. inicialmente, de 6 mA.
después de 1-1/2 min., 1 mA. a los 3 min. y 0,75 mA. a los
5 min. El alambre recubierto se lavó y se puso en un horno
a 150°C. durante 1 hora. El espesor de la película era de
aproximadamente 0,033 mm.

415.- Ejemplo 17.-

En este ejemplo se añadieron 19,8 grs. de MDA a 80 ml.
de piridina, después de lo cual se añadieron 50 ml. de agua
destilada. Se añadieron 32,2 grs. de EPDA y la mezcla se
agitó rápidamente durante 5 min. La mezcla se dejó reposar
420.- durante 5 min., después de lo cual se añadieron 100 ml. de



339950

agua destilada. Se colocaron 50 ml. de la solución conducto-
ra anterior en el recipiente de electro-recubrimiento antes
descrito y mostrado en el dibujo. Se añadieron 75 ml. de agua
destilada a la solución.

- 425.- El aparato 10 se diferenciaba en que los electrodos usa-
dos eran placas de cobre de 0,875 mm. de 2,54 cm. x 5,08 cm.
en una de cuyas caras se había pegado un porta de vidrio de
microscopio. Estas placas se colocaron a 2,5 cm. una de otra
con las caras de cobre enfrentadas. Se aplicaron 4 voltios
entre los electrodos ajustando el variac. La corriente dismi-
nuyó desde un valor inicial de 55 mA. a 11 mA. en 1 min. Los
electrodos se sacaron del baño sin quitar la corriente. La
placa recubierta, que era el ánodo, se lavó con agua y se ca-
lentó a 100°C. durante 1 hora, a 150°C. durante 1 hora y a
435.- 200°C. durante 5 horas. La superficie plana de la placa esta-
ba libre de picaduras y era lisa.

Ejemplo 18.-

- En este ejemplo se colocaron 50 ml. de la misma solu-
ción que la descrita antes en el ejemplo 17 en el mismo tipo
de recipiente de electro-recubrimiento. Se añadieron entonces
75 ml. de agua destilada a la solución. El aparato del ejemplo
14 se diferenciaba en que el ánodo era una placa de cobre de
2,54 x 5,08 cm. de 0,875 mm. de espesor sin ningún vidrio pe-
gado a ella, mientras que el cátodo era una pieza recta de
445.- alambre de cobre de 1,25 mm. El cátodo se colocó a 2,5 cm. de
la placa de ánodo. Se aplicaron 4 voltios entre los electrodos
ajustando el variac. La corriente era inicialmente de 43 mA.
y disminuyó a 39 mA. al minuto, a 8 mA. a los 2 min. y a 2,9
mA. a los 3 min., en cuyo momento se sacaron los electrodos
450.- del baño. La placa recubierta, que era el ánodo, se lavó con



agua y se calentó a 100°C. durante aproximadamente 1/2 hora y a 150°C. durante 2-1/2 horas.

Se hizo una determinación del voltaje de perforación del recubrimiento sobre la placa, en la cual la placa recubierta de cobre se conectó a tierra y a un electrodo redondo colocado firmemente sobre la superficie de la película o recubrimiento. La diferencia de potencial de corriente continua entre el electrodo redondo y la placa puesta a tierra se aumentó hasta que ocurrió un corto-circuito. En dos lugares diferentes de la placa en que se midió el espesor de la película, este fué de 0,00875 mm. y la resistencia a la perforación fué de 2,9 y 3,3 x 10⁶ volts/cm. La placa recubierta se calentó luego a 200°C. durante 43 horas. Se repitió la prueba de perforación en un lugar diferente sobre la placa y se obtuvo una resistencia a la perforación de aproximadamente 3,5 x 10⁶ volts/cm. Esta resistencia a la perforación es al menos un 25% mayor que la resistencia a la perforación de una superficie recubierta similar, en la que el recubrimiento se aplicó sumergiendo la superficie en la misma solución de poliamida-ácido, evaporando el disolvente y calentando el polímero a temperaturas elevadas para convertirlo al estado de poliimida.

Ejemplo 19.-

En este ejemplo se colocaron 100 ml. de la misma solución ya descrita en el ejemplo 15, en el recipiente de electro-recubrimiento, después de lo cual se añadieron 150 ml. de agua destilada. El aparato se diferenciaba por emplear un cátodo que era una placa de cobre de 2,54 cm. x 5,08 cm. y un ánodo que era un alambre de cobre de 1,25 mm. El cátodo de placa de cobre tenía una superficie cubierta con vidrio y la

339950



otra superficie estaba a 2,5 cm. del ánodo de alambre. Se aplicaron 5 voltios entre los electrodos ajustando el variac. La corriente era inicialmente de 50 mA. y disminuyó a 1,8 mA. en 15 segundos, en cuyo momento se sacaron los electrodos del baño sin quitar la corriente. El alambre recubierto, que era el ánodo, se lavó con agua y se colocó en un horno a 150°C durante 2 horas. El alambre recubierto curado, era tenaz y flexible. Se estiró hasta que se partió y se enrolló sobre sí mismo en la prueba normalizada "IX", sin rotura, fragmentación o pelado del recubrimiento.

Ejemplo 20.-

En este ejemplo se disolvieron 20 grs. de MDA en 100 ml. de piridina, después de lo cual se añadieron 50 ml. de agua destilada. Se añadieron luego 32,2 grs. de EPDA a la solución y se agitó durante aproximadamente 1 min. antes de la adición de 100 ml. de agua destilada. Esta mezcla se pasó a través de un filtro de frita de vidrio gruesa.

El aparato se modificó empleando un vaso de acero inoxidable de 250 ml. que se utilizó para contener la solución y que funcionaba como cátodo. Se colocaron 50 ml. de la solución anterior en el vaso y se añadieron 75 ml. de agua destilada. El ánodo fue una caja de cobre cuyas dimensiones eran de 2,54 cm. x 2,54 cm. x 1,27 cm., que estaba abierta por arriba. Las uniones no eran soldadas. Se aplicaron 6 voltios entre los electrodos ajustando el variac. Este voltaje se mantuvo durante 2 min. La caja de cobre, que era el ánodo, se sacó del baño, se lavó con agua destilada y se calentó a 100°C. durante 1 hora. La caja de cobre estaba uniformemente recubierta con una película de poliimida curada, tenaz sobre su superficie.

Aunque se ha descrito la utilidad de las soluciones po-

339950²⁸A



- límeras del presente invento 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
- 515.- resinas de poliamida-ácido pueden convertirse en poliimidas y emplearse como aislamiento sobre un núcleo conductor. Además, estas poliimidas pueden emplearse sobre un núcleo conductor previamente recubierto con otro polímero, o viceversa, para dar recubrimientos aislados, estratificados sobre el
- 520.- alambre para mejorar las propiedades del aislamiento. Pueden usarse también 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 fórmulas para polvos de moldeo mezclando con varias cargas, por ejemplo, harina de madera, tierra
- 525.- de diatomáceas, carbones, sílice, granos abrasivos, por ejemplo carborundo o polvo de diamante. Estos polímeros pueden usarse también en la preparación de fibras, como materiales impregnantes y de unión para estratificados metálicos y fibrosos. Los polímeros en forma de película son adecuados como
- 530.- dieléctrico en la fabricación de condensadores o como aislamiento de ranuras en motores.

- Se ha encontrado que de acuerdo con el procedimiento aquí descrito, es posible sintetizar poliamida-ácidos completamente aromáticos en sistemas baratos de amina solubles en
- 535.- agua, sin recurrir a ningún calentamiento. Este simple procedimiento directo permite la preparación de soluciones de recubrimiento que son fácilmente preparadas y que tienen mayor flexibilidad en aplicación a superficies metálicas y de
- 540.- vidrio. Como no se necesita sustancialmente calor, puede apli-

339950²



carse una técnica de mezclado muy simple para dar una solución polímera útil para unir fibras de vidrio, para fabricar estratificados y para recubrir sustratos metálicos para su uso como películas aislantes térmica y eléctricamente.

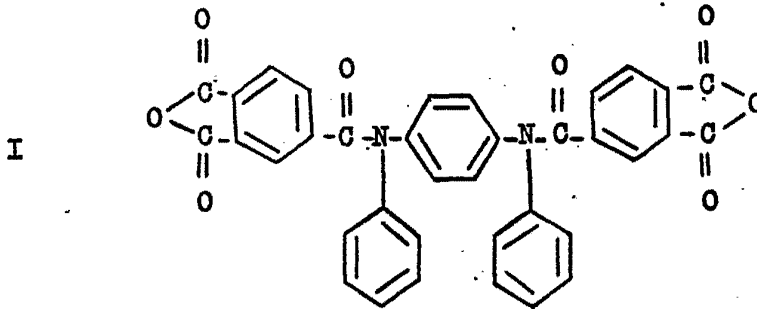
N O T A.-

545.-

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:

550.- 12.- Un procedimiento para fabricar una solución de poliamida-ácido que comprende (1) formar en agua una mezcla de ingredientes que comprende (a) al menos un dianhidrido, seleccionado del grupo formado por dianhidrido de benzofenona, dianhidrido piromelítico, anhídrido de etilenglicol-bis trimelita- to, o un dianhidrido que tiene la fórmula

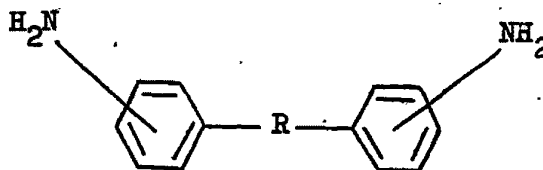
555.-



560.-

o una mezcla de los mismos y una diamina, siendo dicha diamina una alcohilendiamina C₂₋₈, m-fenilendiamina o una diamina que tiene la fórmula

565.-



339950⁸



- 570.- o mezclas de las mismas, en la cual R es alcoholeno C₁₋₃,
 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}- \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$, (c) una amina terciaria orgánica soluble en
 agua o una amina terciaria con una amina secundaria y (2) de-
 jar que los reactivos reaccionen entre sí a una temperatura
 inferior a 40°C. para formar la resina de poliamida.
- 575.- 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, en el cual la
 diamina es m-fenilendiamina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-oxi-
 dianilina, hexametilendiamina o 1,3-propanodiamina.
- 3º.- Un procedimiento según el punto 1º o el 2º, en el
 cual el dianhídrido de benzofenona es dianhídrido del ácido
- 580.- 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico.
- 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos
 1º-3º, en el cual la amina soluble en agua es piridina, dime-
 til etanolamina, N-etilmorfolina, morfolina, N,N,N',N'-tetra-
 metilbutanodiamina, dietilamina o mezclas de las mismas.
- 585.- 5º.- Un procedimiento de electro-recubrimiento que com-
 prende sumergir un sustrato eléctricamente conductor en una
 solución conductora de poliamida-ácido y hacer pasar una co-
 rriente eléctrica a través de la solución para efectuar la
 deposición de la resina de poliamida-ácido sobre el sustrato.
- 590.- 6º.- Un procedimiento según el punto 5º, en el cual el
 sustrato eléctricamente conductor es cobre o aluminio.
- 7º.- Un procedimiento según los puntos 5º ó 6º, en el
 cual la solución conductora de poliamida-ácido es el produc-
 to del procedimiento de los puntos 1º-4º.
- 595.- 8º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA SOLUCION DE
 POLIAMIDA-ACIDO", todo tal y conforme se describe en la pre-
 sente memoria, la cual consta de 598 líneas y a título de
 ejemplo se representa en el adjunto dibujo.



28 APR

----- drid, 28 ABR. 1967

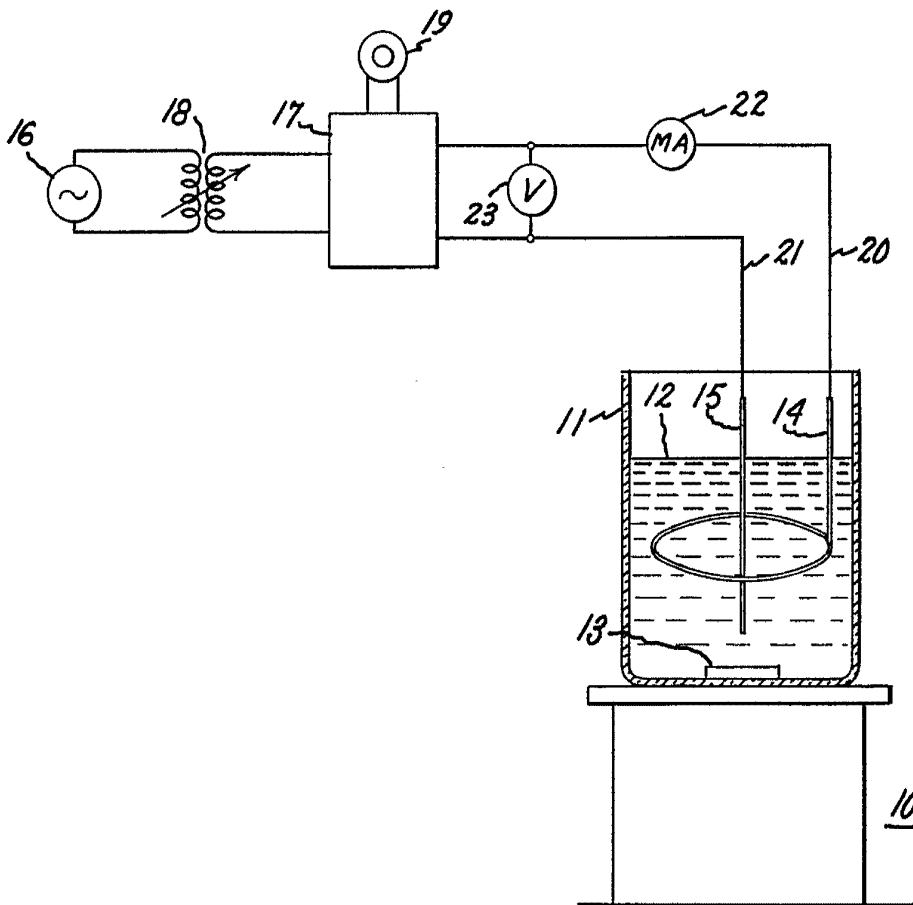
[Handwritten signature]
339950

ESCALA VARIABLE.



2. 8

339950



Madrid, 2 8 ABR. 1967