

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para revestimiento para producir revestimientos polímeros sobre substratos, y más en particular a soluciones de base acuosa para de revestimiento polímero que contienen poliésteres o poliesterimidias solubles en agua, o mezclas de ellos, en mezcla con diaminas de ácido ortoámico. Más específicamente, la invención se refiere a una composición para revestimiento, a un procedimiento para producir composiciones para revestimiento del carácter anterior, a un procedimiento para revestir substratos con ellas, a los revestimientos así producidos, y a substratos revestidos. Los revestimientos producidos a partir de las soluciones de base acuosa para revestimiento polímero hallan utilidad particular, pero no necesariamente exclusiva, en aplicaciones que requieren propiedades de calidad eléctrica, incluyendo gran estabilidad térmica, resistencia dieléctrica y temperatura de paso, se pueden curar en aparatos usuales de torre de hilos, y son adecuados para ser recubiertos por materiales tales como nylon.

Fundamentos de la invención

Se ha desarrollado una amplia variedad de re

5 sinas sintéticas para uso como material aislante eléctrico, particularmente material que es satisfactorio para uso como aislamiento de ranuras en máquinas dinamoeléctricas, y para uso como aislamiento para conductores que se han de emplear como hilos de bobinas (conductores eléctricos aislados) en aparatos eléctricos. Es bien sabido que el material aislante que se ha de emplear para estos fines ha de ser capaz de soportar extremos de tensiones mecánicas, químicas, eléctricas y térmicas. Así, los hilos a emplear como arrollamientos de bobinado en aparatos eléctricos se montan usualmente en máquinas de arrollar en bobina automáticas o semiautomáticas, las cuales, por su propia naturaleza, doblan, tuercen, estiran y comprimen al hilo esmaltado en su funcionamiento. Después de haberse arrollado los bobinados, es práctica común revestirlos de una solución de barniz que contiene disolventes tales como cetonas, alcoholes, fenoles y fenoles sustituidos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos de carbono halogenados, y similares. Los revestimientos de aislamiento sobre hilo de bobinas han de ser resistentes a estos disolventes.

25 Para conservar espacio en aparatos eléctricos, es esencial que las vueltas individuales que constituyen los bobinados se mantengan en gran proximidad unas a

5 otras. Debido a la cercanía de las vueltas, y al hecho de que puede haber un gran gradiente de potencial entre vueltas adyacentes, es necesario que las resinas de revestimiento empleadas como esmaltes de hilo tengan una resistencia dieléctrica grande, para evitar cortocircuitos entre bobinados adyacentes. En el funcionamiento de aparatos eléctricos que contienen hilos bobinados se encuentran a menudo temperaturas altas, y los esmaltes han de ser capaces de soportar esas altas 10 temperaturas, así como las tensiones mecánicas y vibraciones que se encuentran en los aparatos eléctricos, de manera que el revestimiento de esmalte no se ablande ni se desprenda del hilo.

15 También es bien sabido que la potencia de salida de motores y generadores se puede aumentar en una buena cantidad aumentando la densidad de corriente en los hilos de bobinas de estas máquinas. Sin embargo, el aumento de la densidad de corriente por los hilos de bobinas está acompañado por una elevación consiguiente de la temperatura de funcionamiento de los hilos de bobinas. Esta 20 temperatura aumentada ha significado que los esmaltes orgánicos usuales a base de agua, particularmente las económicamente atractivas resinas a base de poliéster, no se podían usar en arrollamientos de alta densidad de corriente, debido a que las mayores temperaturas de fun 25

cionamiento que se encontraban causaban deterioro o descomposición del revestimiento de esmalte.

5 En el pasado se ha hecho muchos intentos para preparar hilos de bobinas que cumpliesen con todos los requisitos mecánicos, químicos, eléctricos y térmicos del hilo de bobinas para alta temperatura, al tiempo que fuesen aún económicamente factibles. El coste por unidad de potencia de salida de una máquina dinamo eléctrica resultante es un factor muy importante en cualquier aislamiento de hilo de bobinas, ya que un 10 coste excesivo del hilo de bobinas tiende a hacer a un hilo de bobinas impráctico para su uso, independientemente de sus propiedades. Aunque el coste excesivo de un hilo de bobinas es generalmente resultado de cinco factores, tiene ahora importancia primordial un sexto 15 factor, el de consideraciones ecológicas y del medio ambiente, en relación con el uso de disolventes orgánicos.

20 El primer factor, y el más obvio, es el coste de las materias primas de la resina que se ha de aplicar al conductor. El segundo factor se refiere a la capacidad del material resinoso para disolverse en disolventes fácilmente disponibles y baratos. Dado que los materiales resinosos se almacenan y transportan preferiblemente 25 en solución, el volumen y el peso del disolvente re

presentan una gran parte del coste de disponer de la resina en el lugar en que se ha de usar y en el momento en que se ha de usar. En la práctica se ha hallado que es deseable emplear como esmaltes para
5 hilo materiales resinosos que sean capaces de ser mantenidos en soluciones que contengan al menos 30 a 50 por ciento en peso de sólidos. Dado que los di-
solventes de la solución resinosa se dejan generalmen-
te escapar sin recuperación de la operación de revestir el hilo, el coste del disolvente es un factor im-
10 portante en el coste del esmalte curado.

El tercer factor que afecta vitalmente al coste de un hilo esmaltado es el tiempo requerido pa-
ra curar el esmalte una vez que se ha aplicado al con-
15 ductor. Si este tiempo es excesivo, se requiere un hor-
no de cocción indebidamente grande, o la velocidad del hilo por el horno se ha de mantener a una velocidad antieconómicamente baja. El cuarto factor que afecta al coste de un hilo de bobinas es la flexibilidad de
20 las condiciones que se pueden emplear para aplicar la resina a los conductores y para curar la resina, una vez aplicada. Si el intervalo de velocidades del hilo en la operación de curado, la temperatura de cu-
rado, y los tamaños de diámetro del hilo son críticos,
25 es evidente que bajo condiciones de producción masiva

se puede preparar gran cantidad de hilo de bobinas defectuoso; sin embargo, si son tolerables variaciones grandes de las condiciones de curado, solo se necesita despreciar por aislamiento defectuoso una cantidad muy pequeña del hilo de bobinas preparado.

El quinto factor que es importante en el coste de un hilo de bobinas es la capacidad de la misma solución resinosa para ser aplicada a conductores tanto redondos como rectangulares, y a conductores hechos de diversos metales. Si se han de usar soluciones de resina diferentes para cada tipo de conductor, el tiempo requerido para cambiar la solución de resina es parte integrante del coste del hilo de bobinas.

El sexto factor, que es importante para el procedimiento de producción global, así como para el medio ambiente en que tiene lugar la producción, es el factor ecológico y de contaminación, y las consideraciones relacionadas de seguridad y toxicidad. Los disolventes orgánicos se están haciendo cada vez más valiosos, y las comunidades de producción están siendo más preocupadas por la calidad de vida y el medio ambiente que rodean a la operación de manufactura. Así, por una variedad de razones, es muy importante evitar que se descarguen y desperdicien disolventes orgánicos directamente a la atmósfera. Una consideración relacio

nada respecto al uso de disolventes orgánicos es, por tanto, el coste de manipulación y eliminación. Se ha establecido que para una operación típica de revestimiento con disolvente orgánico en una torre de hilos usual, más del 90% de la facturación por combustibles se utiliza para calentar aire para diluir disolvente evaporado, y diluirle así a un estado no inflamable, y para quemar los gases residuales a CO_2 y H_2O antes de ser emitidos a la atmósfera.

En la actualidad, los materiales de revestimiento disponibles comercialmente para uso en aplicaciones eléctricas, tales como los materiales de revestimiento expuestos en la patente de los EE.UU. número 2.936.296, expedida el 10 de mayo de 1960 a F.M. Precopio y P.W. Fox, por "Poliésteres a partir de ácido tereftálico, etilenglicol y un alcohol polivalente superior", y usados y vendidos comercialmente bajo la marca registrada "ALKANEM" por General Electric Company, son composiciones ampliamente usadas, de mucho éxito y eficaces, pero tienen la desventaja económica y ecológica de requerir el uso de disolventes orgánicos. Si se usan disolventes orgánicos son expulsados durante el curado de los revestimientos, y en general no son recuperables económicamente. Muchos de tales disolventes se están haciendo económica, ecológica y ambient

talmente prohibitivos, haciendo cada vez más deseable utilizar disolventes sustancialmente a base de agua.

5 Se conoce en la técnica una amplia variedad de soluciones acuosas para revestimiento con poliéster. Sin embargo, con pocas excepciones, los revestimientos producidos a partir de tales soluciones acuosas no son adecuados para aplicaciones eléctricas, particularmente esmaltes para hilo. Los revestimientos de poliéster a partir de soluciones acuosas solo curan
10 muy lentamente a un estado exento de pegajosidad, presentan una excesiva pérdida de peso al curar, en comparación con resinas a base de disolvente orgánico, y por envejecimiento se hacen frágiles, se oscurecen, pierden flexibilidad y se despolimerizan en general
15 bajo las condiciones de la mayoría de las aplicaciones eléctricas.

Los materiales de revestimiento de poliamida y poliimida en soluciones acuosas, y los revestimientos producidos a partir de ellos, son en general bien conocidos en la técnica, y son muy eficaces para producir
20 revestimientos estables de calidad eléctrica. Véanse, por ejemplo, la patente de los EE.UU. Nº 3.652.500, expedida el 28 de marzo de 1972 a M.A. Peterson, por "Procedimiento para producir materiales de revestimiento de poliamida por remate de extremos"; patente de los EE.UU.
25 Nº 3.663.510, expedida el 16 de mayo de 1972 a M.A. Pe-

terson, por "Procedimiento para producir materiales de revestimiento de poliamida"; patente de los EE.UU. N^o 3.507.765, expedida el 21 de abril de 1970 a F.F. Holub y M.A. Peterson, por "Método para aplicar eléctricamente como revestimiento un ácido de poliamida"; patente de los EE.UU. N^o 3.179.614, expedida el 20 de abril de 1965 a W.M. Edwards, por "Acidos de poliamida, composiciones de los mismos, y procedimiento para su preparación"; patente de los EE.UU. N^o 3.179.634, expedida el 20 de abril de 1965 a W.M. Edwards, por "Poliimidias aromáticas y procedimiento para prepararlas"; y patente de los EE.UU. N^o 3.190.856, expedida el 22 de junio de 1965 a E. Lavin y otros, por "Poliamidas a partir de ácidos benzofenonatetra-carboxílicos y una diamina primaria". La técnica anterior implica en general la preparación de un medio de revestimiento que contiene un ácido de poliamida de alto peso molecular, y aplicación del medio de revestimiento a un sustrato para proporcionar sobre él un revestimiento de ácido de poliamida, seguido por curado del ácido de poliamida de alto peso molecular a una poliimida. Aunque tales materiales de revestimiento producen revestimientos que tienen propiedades deseables, particularmente para aplicaciones eléctricas, son relativamente más caros que los materiales de revestimiento del tipo de poliéster.

Los sistemas de ácido de poliamida a base de agua, según se describen en las antes mencionadas patentes de Peterson, tienen como resultado unos revestimientos excelentes de calidad eléctrica para alta temperatura (revestimientos de aislamiento para 250°C y 40.000 hr) que son estables y se preparan y usan fácilmente, pero que son relativamente caros cuando se comparan con las composiciones de poliéster. Se debe observar que el revestimiento de poliéster (tipo Alkanex) para hilos de bobinas proporciona una barrera de aislamiento térmico que, aunque es menor que la del revestimiento de poliamida para hilos de bobinas, es de todas formas muy adecuada para un gran segmento de las necesidades de hilos de bobinas en la industria, particularmente para aplicaciones de la clase B (revestimientos para 135°C y 20.000 hr).

Los sistemas acrílicos de base acuosa, del tipo descrito en la patente de los EE.UU. nº 2.787.603, expedida el 2 de abril de 1957 a P.F. Sanders, para "Composiciones acuosas para revestimiento, y substratos revestidos con ellas", aunque son baratos no son generalmente adecuados para aplicaciones en revestimientos de calidad eléctrica para alta temperatura, tal como en aplicaciones para la clase B. Además, tales sistemas acrílicos de base acuosa son emulsiones, y no solucio-

nes, con lo que crean ciertos problemas de estabilidad.

Se han hecho esfuerzos para mezclar diversas resinas polimerizadas en emulsión, para mejorar la calidad de los revestimientos producidos a partir de ellas.

5 Por ejemplo, las propiedades de los revestimientos y películas de resinas de poliéster poliacríticas en disolventes acuosos se han perfeccionado algo por adición de resinas de fenol-formaldehído solubles en agua, resinas epoxídicas y resinas de melamina. Sin embargo, 10 tales mezclas polímeras, en general, no mejoran suficientemente de calidad hasta llegar a la de los aislamientos clásicos de calidad de poliéster actualmente utilizados en la industria de los hilos de bobinas.

Debido al alto calor latente de vaporización 15 del agua es deseable, en los sistemas a base de agua, particularmente para aplicación como esmaltes de hilo, utilizar un contenido de sólidos lo más alto posible, compatible con viscosidades con las que se pueda trabajar, cuando se usa el medio con aparatos de revestimiento 20 automáticos tales como torres de hilos. Los polímeros de alto peso molecular, tales como los polímeros de ácido de poliamida que se describen en las patentes antes relacionadas, producen soluciones extremadamente viscosas, excepto en sistemas con contenido 25 de sólidos relativamente bajo. Para muchas aplicacio-

nes, los sistemas de bajo contenido de sólidos son muy adecuados. Sin embargo, para uso en torres de hilos, la solución acuosa con bajo contenido de sólidos crea problemas de producción que reducen la eficacia de la torre.

5

Se han establecido en la técnica criterios para materiales de aislamiento eléctrico, tal como aislamiento de hilos de bobinas, aislamiento de ranuras, barnices de aislamiento y similares. Para determinar si el aislamiento de un hilo de bobinas soportará las tensiones mecánicas, químicas, eléctricas y térmicas con que se encuentra en máquinas de arrollar y aparatos eléctricos, es habitual aplicar la resina a un conductor, por un método que se describirá más adelante, y someter el hilo esmaltado a una serie de ensayos que se han diseñado para medir las diversas propiedades del esmalte sobre el hilo.

10

15

Diversos ensayos, que se describirán en detalle más tarde, incluyen los ensayos de resistencia a la abrasión, el ensayo de 25 por ciento de alargamiento más flexibilidad a 3X, el ensayo de alargamiento brusco, el ensayo de resistencia a disolventes 70-30, el ensayo de resistencia a disolventes 50-50, los ensayos de resistencia dieléctrica, el ensayo de flexibilidad tras envejecimiento térmico, el ensayo de cho-

25

que térmico, el ensayo de temperatura de paso, y el ensayo de pérdida de resistencia dieléctrica a alta temperatura. El esmalte de un conductor que soporta las tensiones mecánicas, químicas y eléctricas con que se encuentra en aplicaciones de hilos de bobinas, y que pueda trabajar a temperaturas de al menos 135°C durante extensos periodos de tiempo, ha de soportar al menos 10 pasadas, siendo la media de tres ensayos no menos de 20, en el ensayo de resistencia a la abrasión ante rascado repetido, ha de soportar 980 "gramos hasta fallo" en el ensayo de resistencia al rascado unidireccional, ha de pasar el ensayo de 25 por ciento de alargamiento más flexibilidad a 3X, no ha de mostrar defectos superficiales en el ensayo de ruptura brusca, no ha de mostrar ataque del aislamiento en ninguno de los ensayos de resistencia a disolventes, ha de tener una resistencia dieléctrica de al menos 1500 voltios por 0,0254 mm, par torcido, no ha de mostrar defectos superficiales cuando se arrolla en un mandril a 3X tras envejecimiento térmico durante 100 horas a 175°C, no ha de mostrar defectos superficiales cuando un arrollamiento a 5X se envejece durante 30 minutos a 155°C en el ensayo de choque térmico, y ha de tener una temperatura de paso de al menos 215°C bajo una carga de 1000 gramos para hilo de bobinas de 1,024 mm, aislado, con

revestimiento pesado, sobre conductor de cobre. Además, para el mismo tipo de hilo de bobinas con recubrimiento de nylon, el conductor aislado no ha de mostrar una pérdida de resistencia dieléctrica de más de $2/3$ de la resistencia dieléctrica original, o un mínimo de 1500 voltios por 0,0254 mm, par torcido, no ha de mostrar de defectos superficiales cuando un arrollamiento a 3X se envejece durante 30 minutos a 155°C en el ensayo de choque térmico, y ha de tener una temperatura de paso de al menos 200°C bajo una carga de 1000 gramos.

Los ensayos de resistencia a la abrasión, ensayo de flexibilidad y ensayo brusco se emplean para determinar las propiedades mecánicas de un hilo de bobinas. La resistencia a la abrasión es una medida de la cantidad de abrasión que un conductor eléctrico aislado soportará antes de que el esmalte aislante se elimine del conductor por desgaste. La resistencia a la abrasión ante rascado repetido se mide frotando el costado de una aguja de acero redonda cargada, adelante y atrás, por la superficie de un conductor eléctrico aislado, hasta que el esmalte se elimina por desgaste. El número de pasadas requerido para eliminar el esmalte por desgaste se denomina número de pasadas de resistencia a la abrasión. La resistencia al rascado unidireccional se mide frotando el costado de una aguja de acero redonda

por la superficie de un conductor eléctrico aislado, bajo carga en aumento, hasta que el conductor queda expuesto. La carga requerida para exponer el conductor se denomina carga de "gramos hasta fallo". Para una descripción completa del método seguido en los ensayos de resistencia a la abrasión, en los que una aguja se frota hacia adelante y atrás por el conductor eléctrico aislado, se hace referencia a la norma NEMA, sección MW 24, que describe el método seguido en la presente invención. Esta norma NEMA se incorpora por referencia en la presente solicitud de patente.

La flexibilidad del esmalte sobre un hilo de bobinas se determina estirando el conductor esmaltado y examinando la porción estirada del hilo bajo un microscopio binocular, con diez aumentos, para determinar si hay alguna imperfección sobre la superficie del esmalte. Las imperfecciones que se pueden notar sobre la superficie del esmalte son una serie de líneas superficiales paralelas de fisuras, que son perpendiculares al eje largo del hilo. Este estado de la película de esmalte se conoce como fisuración. Otro defecto que se puede observar a veces es una rotura de la película de esmalte, en la que las dos secciones de la película están en realidad separadas físicamente, y la abertura se extiende en profundidad hasta el conductor

expuesto. Este defecto se llama grieta. Un tercer defecto que se puede observar es un daño o defecto en la película de esmalte.

5 En el ensayo de 25 por ciento de alargamiento más flexibilidad a 3X, un conductor eléctrico aislado que tiene un diámetro X se alarga un 25 por ciento y se arrolla alrededor de un mandril que tiene un diámetro 3X. Si el examen del esmalte bajo diez aumentos
10 no muestra ninguno de los defectos superficiales antes indicados, el aislamiento del conductor pasa este ensayo de flexibilidad. En algunos de los ejemplos que siguen se emplean ensayos de flexibilidad usando alargamientos distintos del 25 por ciento, y mandriles que tienen un diámetro diferente de 3X. Sin embargo, en todos esos casos el ensayo de flexibilidad es igual de
15 severo que el ensayo de 25 por ciento de alargamiento más flexibilidad a 3X.

El ensayo de alargamiento brusco mide la capacidad del aislamiento para soportar un estiramiento brusco hasta el punto de rotura del conductor. El aislamiento sobre el conductor no ha de mostrar ninguna
20 grieta ni entubado más allá de tres diámetros del hilo de ensayo a cada lado de la fractura, después de haber tirado hasta el punto de rotura a velocidad de 3,7 a
25 4,9 metros por segundo.

Los ensayos de resistencia a disolventes se efectúan para determinar si un hilo de bobinas soportará satisfactoriamente las tensiones químicas halladas en aplicaciones eléctricas, es decir, si el esmalte resiste a los disolventes comúnmente empleados en barnices que se pueden usar como recubrimiento de los hilos esmaltados. El ensayo de resistencia a disolventes es la determinación del aspecto físico de un hilo esmaltado tras inmersión en un baño a reflujo de una solución especificada. Se usan dos sistemas de solución para cada muestra de hilo. Ambas de estas soluciones contienen una mezcla de alcohol y tolueno. La porción alcohólica está compuesta por 100 partes en volumen de etanol U.S.P. y 5 partes en volumen de metanol C.F. Una solución de ensayo con disolventes (que se designa como 50-50) consiste en partes iguales en volumen de la anterior mezcla de alcoholes y de tolueno. La segunda solución (que se designa como 70-30) es 70 partes de la mezcla de alcoholes y 30 partes de tolueno.

En la operación usual del ensayo se ponen aproximadamente 250 ml de la solución en un matraz de 500 ml de fondo redondo, con una sola boca, que se calienta por una manta de calentamiento eléctrica adecuada. Se une un condensador de reflujo al matraz, y la solución se mantiene a la temperatura de reflujo. Se for-

ma una muestra de manera que tres o más longitudes rec-
tas del hilo, que tienen extremos cortados, se puedan
insertar a través del condensador en el disolvente en
ebullición. Tras cinco minutos se retira el hilo, y se
5 examina para determinar ampollas, hinchamiento o ablan-
damiento. Cualquier cambio visible en la superficie cong-
tituye un fallo. Se considera que el esmalte blando
(que requiere la uña del pulgar para eliminarlo) pero
liso y adherente para este ensayo de cinco minutos. Inue-
10 go se vuelven a poner las muestras en el disolvente du-
rante otros cinco minutos, y se vuelven a examinar en
busca de los mismos defectos. Si el esmalte muestra cual-
quier ampolla o hinchamiento al final del ensayo de los
cinco minutos o de los diez minutos en la solución 70-30
15 (ensayo de resistencia a disolventes 70-30), el esmal-
te ha fallado en el ensayo de resistencia a los disol-
ventes. Si el esmalte muestra cualquier ampolla o hin-
chamiento al final del ensayo de los cinco minutos en
la mezcla 50-50 (ensayo de resistencia a disolventes
20 50-50), el esmalte ha fallado en este ensayo de resis-
tencia a disolventes.

La resistencia dieléctrica de la película de
esmalte determina si el aislamiento sobre un hilo de bo-
binas puede soportar las tensiones eléctricas con que
25 se encuentra en aparatos eléctricos. La resistencia die

léctrica de una película aislante es la tensión requerida para hacer pasar una corriente finita a través de la película. En general, la resistencia dieléctrica se mide aumentando el potencial a través de la película aislante, a velocidad de 500 voltios por segundo, y tomando la media cuadrática de la tensión a la que la corriente finita circula a través de la película, como resistencia dieléctrica.

El tipo de probeta empleada para medir la resistencia dieléctrica es una muestra constituida por dos trozos de hilo esmaltado que han sido torcidos juntos un número especificado de veces mientras se mantienen bajo una tensión mecánica específica. Luego se aplica un potencial a través de los dos conductores, y se aumenta la tensión eléctrica a velocidad de 500 voltios por segundo hasta que circula una corriente finita a través del aislamiento. La tensión determinada por este método se denomina "resistencia dieléctrica, voltios (o voltios por 0,0254 mm), par torcido". El número de torceduras y la tensión mecánica aplicada al hilo torcido están determinados por el tamaño del conductor desnudo. Una relación completa de las especificaciones para diversos tamaños de hilo está descrita en la norma NEMA, antes mencionada, Sección MW 24.

Para determinar si un hilo de bobinas se pue-

de emplear a altas temperaturas, es necesario medir las propiedades del conductor esmaltado a altas temperaturas. Entre las propiedades que se han de medir están la temperatura de paso del esmalte, la flexibilidad del esmalte tras envejecimiento térmico a una temperatura elevada, las características de choque térmico del esmalte, y la pérdida de resistencia dieléctrica del esmalte cuando se calienta a altas temperaturas en el aire. Dado que es bien sabido que el cobre es el conductor más común, todos los ensayos térmicos del hilo de bobinas se efectúan con hilo de cobre de bobinas.

La temperatura de paso de la película de esmalte se mide para determinar si el aislamiento de un hilo de bobinas fluirá cuando el hilo se lleva hasta una temperatura elevada bajo tensión de compresión. La temperatura de paso es la temperatura a la que la película de esmalte que separa a dos hilos de bobinas, cruzados a 90 grados y soportando una carga dada sobre el hilo superior, fluye suficientemente para establecer contacto eléctrico entre los dos conductores. Dado que los hilos de bobinas en aparatos eléctricos pueden estar bajo compresión, es importante que los hilos sean resistentes al ablandamiento por alta temperatura, para evitar corto circuitos dentro del aparato. Los ensayos se efectúan poniendo dos longitudes de 203 mm de hilo es-

maltado perpendiculares entre sí, bajo una carga de 1000 gramos en la intersección de los dos hilos. Se aplica un potencial de 110 voltios en C.A. al extremo de cada hilo, y entre los extremos de los hilos se establece un circuito que contiene un indicador adecuado, tal como un registrador en línea, un zumbador o una lámpara de neon. La temperatura de los hilos cruzados y carga se aumenta luego a velocidad de 3 grados por minuto, hasta que el esmalte se ablanda lo suficiente para que los conductores desnudos entren en contacto entre sí y hagan que el indicador señale un fallo. La temperatura a la que se establece este circuito se mide por un termopar que se extiende por una vaina hasta un punto directamente debajo de los hilos cruzados. La temperatura de paso se toma como la temperatura en el termopar en el momento en que la corriente circula por primera vez a través de los hilos cruzados. Aunque esta temperatura siempre es algo menor que la verdadera de los hilos, da una medida bastante exacta del intervalo de temperatura de paso para el hilo esmaltado que se esté ensayando. Los hilos de bobinas destinados a temperaturas de funcionamiento de al menos 135°C deben tener una temperatura de paso de al menos 175°C.

Quando se miden propiedades de una película aislante tales como tanto por ciento de alargamiento tras

envejecimiento térmico, choque térmico, pérdida de peso tras calentamiento bajo vacío, y pérdida de resistencia dieléctrica tras calentamiento en el aire, lo que se está midiendo realmente es el efecto de la degradación térmica del esmalte sobre las propiedades concretas que se están midiendo. El método más directo para medir esta degradación térmica de un esmalte sobre un hilo consiste en mantener el hilo esmaltado a la temperatura a la que se desea hacer funcionar el hilo, hasta que tiene lugar la descomposición.

Sin embargo, este método no es práctico para la evaluación de materiales nuevos, debido a los relativamente largos periodos de tiempo implicados. Así, se podría hallar que un hilo esmaltado puede trabajar con éxito a una temperatura de 135°C, por ejemplo, durante cinco a diez años, antes de que tenga lugar cualquier degradación térmica sustancial. Debido a que evidentemente no es práctico esperar un periodo de tiempo tan largo para comprobar si una resina es satisfactoria para esmalte para hilo de bobinas, es habitual efectuar ensayos de vida térmica acelerada con estos hilos esmaltados. Dado que las teorías termodinámicas muestran que la velocidad de una reacción dada se puede determinar en función de la temperatura, se pueden elegir temperaturas elevadas para ensayos térmicos de películas de esmalte,

y calcular las propiedades térmicas del hilo esmaltado a la temperatura de funcionamiento deseada, a partir de esos datos de ensayo acelerado. Aunque se podría esperar que las reacciones de degradación que tienen lugar a tem-
5 peraturas de ensayo elevadas podrían no tener lugar a las temperaturas a las que se ha de hacer funcionar el hilo de bobinas, debido a las energías de activación requeridas para iniciar ciertas reacciones, la experiencia ha mostrado que los ensayos de vida térmica acelerada
10 son un método exacto para determinar la vida térmica de un material a las temperaturas de funcionamiento.

Para determinar si una película de esmalte perderá su flexibilidad tras extensos periodos de tiempo a la temperatura de funcionamiento, es habitual envejecer
15 térmicamente una muestra del hilo esmaltado. En la práctica se ha hallado que para que un hilo de bobinas sea satisfactorio para uso en máquinas dinamoeléctricas a temperaturas de al menos 135°C, una muestra del hilo esmaltado que tenga un diámetro X del conductor no ha de
20 mostrar defectos superficiales cuando se arrolla sobre un mandril que tenga un diámetro de 3X, tras envejecer térmicamente durante 100 horas en un horno con circulación de aire, mantenido a una temperatura de 175°C.

El efecto de las altas temperaturas sobre la
25 flexibilidad de un esmalte de hilo de bobinas se puede

medir también arrollando una muestra del hilo esmaltado, que tiene un diámetro X del conductor, sobre un mandril que tiene un diámetro de 5X, retirando la muestra de hilo del mandril y poniéndola en un horno con circulación de aire, mantenido a 155°C. Tras 30 minutos la muestra de hilo no debe mostrar defectos superficiales en ninguno de los arrollamientos, para que el hilo esmaltado tenga la flexibilidad suficiente para un funcionamiento continuado a al menos 135°C. Este ensayo se conoce como ensayo de choque térmico.

El requisito térmico final para un hilo de bobinas que se ha de usar a temperaturas elevadas es que la resistencia dieléctrica de la película de esmalte permanezca suficientemente alta a temperaturas elevadas, después de un periodo de funcionamiento largo, de manera que no haya corto circuitos entre hilos de bobinas adyacentes. Se ha hallado que para que un hilo de bobinas sea satisfactorio para funcionamiento a una temperatura de al menos 135°C, su resistencia dieléctrica debe ser no menor de dos tercios de la resistencia dieléctrica inicial tras ser mantenido a una temperatura de 175°C durante 100 horas en un horno, con circulación de aire que tiene una humedad relativa de 25 por ciento a temperatura ambiente. Este cambio de resistencia dieléctrica se mide como la resistencia dieléctrica, voltios (o voltios por 0,0254 mm), pares torcidos, tanto antes

como después del envejecimiento térmico a 175°C.

Resumen de la invención

5 La presente invención considera una composición para revestimiento que tiene una base sustancialmente acuosa, y que incorpora, en mezcla, una resina de revestimiento de poliéster soluble en agua y una diamina de ácido ortoámico de bajo peso molecular, producida
10 como producto de reacción de una diamina aromática y un dianhídrido aromático en proporción molar de $m/(m-1)$, respectivamente, donde m tiene un valor de 2 a aproximadamente 7. El poliéster y la diamina de ácido ortoámico se mezclan en proporción de 1 a 10 partes de poliéster y de 1 a 10 partes de diamina de ácido ortoámico.
15 Se pueden añadir ingredientes adicionales, incluyendo aceleradores, así como cantidades pequeñas de resinas solubles en agua tales como resinas de fenol-formaldehído, aminoplastos, resinas epoxídicas y similares.

20 Las resinas de poliéster son resinas de poliéster solubles en agua usuales, disponibles en el comercio, usualmente utilizadas en operaciones de revestimiento, mientras que la diamina del ácido ortoámico se produce como producto de reacción de una diamina aromática y un
25 dianhídrido aromático. En este último procedimiento, pri

mero se disuelve la diamina en un disolvente apropiado, y luego se añade lentamente el dianhidrido para formar un producto de reacción de diamina de ácido ortoámico en el sistema disolvente. Si la proporción molar entre
5 diamina aromática y dianhidrido aromático es dos a uno, el producto de reacción es una diamida-diácido-diamina. Para proporcionar un sistema de diamina de base acuosa, el producto de reacción, en el sistema de disolvente orgánico miscible con agua, se hace reaccionar con una base volátil tal como amoniaco o una amina primaria o se-
10 cundaria, para producir un compuesto soluble en agua. Luego se añade agua para proporcionar una solución de base esencialmente acuosa, que se puede mezclar con una solución acuosa de una resina de poliéster.

15 Por aplicación de un revestimiento de la solución a un sustrato, tal como un hilo de bobinas, el revestimiento se puede curar a una temperatura entre 100 y 500°C para expulsar el agua y el disolvente y copolimerizar el poliéster y la diamina de ácido ortoámico. El resultado es un revestimiento polímero transparente,
20 flexible, resistente, adherente, resistente a los disolventes, dieléctrico y térmicamente estable. Inesperadamente, la película de revestimiento así producida presenta las anteriores propiedades aún cuando la resina
25 de poliéster constituya la porción principal de los só-

lidos. Los revestimientos resultantes presentan propiedades semejantes a las de los revestimientos conseguidos a partir de resinas de poliéster usuales para hilo de bobinas aplicadas a partir de sistemas orgánicos. El medio de revestimiento de base acuosa de la presente invención es estable, y no gelifica ni coagula ni forma precipitado por reposo, y tiene las ventajas atribuibles a un sistema de base acuosa, en contraste con un sistema a base de disolvente orgánico, en lo que se refiere a los factores ambientales, ecológicos y de contaminación. El sorprendente resultado es que los revestimientos producidos a partir de medios acuosos que contienen resina de poliéster están ennoblecidos respecto a las propiedades físicas semejantes con propiedades análogas conseguidas con los materiales de revestimiento comerciales actuales.

Descripción de la realización preferida

La composición de revestimiento de la presente invención se forma por mezcla, en agua o un disolvente muy acuoso, de una resina de poliéster o poliamida soluble en agua con una diamina de ácido ortomático aromática, particularmente una diamina-diácido-diamina aromática. Se pueden añadir a la mezcla materiales

adicionales de resina soluble en agua, tales como resinas de fenol-formaldehído, resinas epoxídicas y aminoplastos. Los poliésteres, poliesterimidados, resinas de fenol-formaldehído, resinas epoxídicas y aminoplastos solubles en agua son, todos ellos, materiales ampliamente conocidos que están fácilmente disponibles en los mercados comerciales. La diamina de ácido ortoámico aromática, tal como la diamida-diácido-diamina aromática, es un material oligómero producido haciendo reaccionar una diamina aromática y un dianhidrido aromático en proporción molar desde dos a uno, respectivamente, hasta aproximadamente siete a seis, respectivamente, con la primera generalmente en cantidad de una mol más que el último. Tales compuestos, que contienen un exceso de una mol de la diamina, son compuestos de bajo peso molecular, esencialmente monómeros, a diferencia de los compuestos polímeros de alto peso molecular, y se pueden expresar en general por la fórmula $X(YX)_nYX$, donde X representa una diamina aromática, Y representa un dianhidrido aromático, y n tiene un valor de 0 a 5. Definido de otra manera, las diaminas de ácido ortoámico mencionadas son el producto de reacción de m moles de una diamina aromática y (n-1) moles de un dianhidrido aromático, donde m tiene un valor de 2 a aproximadamente 7 y un valor preferido de 2 a 5. Las diamida-diácido-diaminas aromáticas y la manera de prepararlas y usarlas co-

mo materiales de revestimiento para producir revestimientos y substratos revestidos se describen en detalle en la solicitud de patente serie nº 475.483, presentada el 3 de junio de 1974, por Marvin A. Peterson, por "Composición de revestimiento y método para revestir substratos con ella", y cedida al mismo cesionario de la presente invención. Las diaminas de ácido ortoámico aromáticas de mayor peso molecular producidas haciendo reaccionar la diamina y el dianhidrido en las proporciones molares antes definidas se caracterizan de todas formas, en general, como materiales monómeros "de bajo peso molecular", y se producen sustancialmente de la misma manera que se describe en la solicitud de patente serie nº 475.483. Estos monómeros se han de distinguir de los poli(ácidos ortoámicos) polímeros de alto peso molecular expuestos en la patente de los EE.UU. nº 3.652.500, expedida el 28 de marzo de 1972 a M.A. Peterson, por "Procedimiento para producir materiales de revestimiento de poliamida por remate de extremos", y en la patente de los EE.UU. nº 3.663.510, expedida el 16 de mayo de 1972 a M.A. Peterson, por "Procedimiento para producir materiales de revestimiento de poliamida".

Todos los materiales anteriores son mutuamente solubles en agua o disolventes muy acuosos, y son

compatibles entre ellos en solución. Sin embargo, a medida que aumenta el peso molecular de la diamina de ácido ortoámico ($n > 20$), la compatibilidad de la diamina con los otros polímeros solubles en agua disminuye rápidamente, hasta el extremo de que los polímeros de poli(ácido ortoámico) solubles en agua, según se describen en la patente nº 3.652.500 y patente nº 3.663.510, son incompatibles con otros polímeros solubles en agua tales como poliésteres. Por tanto, antes de ahora ha resultado imposible preparar un medio de revestimiento estable y homogéneo que incorporase tanto resinas de poliéster o poliesterimida solubles en agua como resinas de poli(ácido ortoámico) solubles en agua.

15

Resina de poliéster

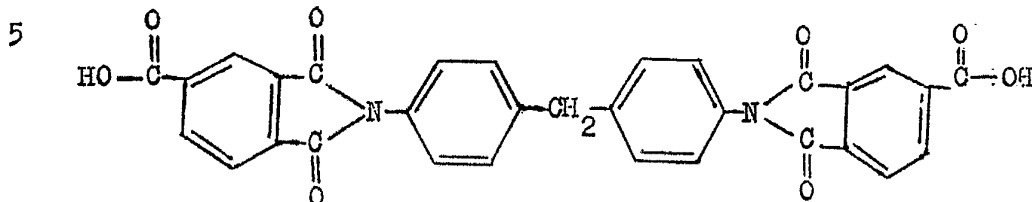
En relación con la presente invención halla aplicación una amplia variedad de resinas de poliéster solubles en agua. Se ha establecido que los polímeros de base que presentan la estabilidad térmica requerida para uso en relación con la presente invención son del género de poliéster, y están generalmente formados a partir de anhídridos y ácidos aromáticos, tales como anhídrido y ácido trimelíticos y anhídridos

25

y ácidos ftálicos. Se han hecho extensos desarrollos en el campo de los poliésteres solubles en agua para revestimientos, y muchos de tales materiales están en extendido uso en forma de sistemas de disolvente muy acuoso pigmentados, pero por lo demás bastante transparentes. Aunque tales resinas de poliéster están fácilmente disponibles como productos comerciales, lo más frecuente es que su formulación exacta sea asunto en propiedad del fabricante concreto. Sin embargo, como se demuestra en los ejemplos siguientes, se puede formular y preparar una amplia variedad de tales resinas de poliéster a partir de materiales conocidos, siguiendo métodos conocidos.

Las resinas de poliéster son productos de condensación de un ácido policarboxílico y un alcohol polivalente. Para conseguir la estabilidad térmica deseada, el ácido policarboxílico preferido es un ácido o anhídrido aromático. El producto de condensación tiene deseablemente un índice de ácido de al menos 45, y en general entre aproximadamente 45 y 80. Entre las resinas de poliéster útiles están los poliésteres producidos como producto de reacción de anhídridos y ácidos aromáticos tales como anhídrido trimelítico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, y ciertos productos de reacción de

diácido, tales como el producto de reacción de 2 moles de anhídrido trimelítico y 1 mol de 4,4'-metilen-dianilina, así:



10 junto con diácidos alifáticos tales como ácido adípico; y alcoholes polivalentes tales como propilenglicol, neopentilglicol, butilenglicol, dietilenglicol, isocianurato de trishidroxietilo, y similares.

15 Las resinas de poliéster y las soluciones acuosas de las mismas que son útiles en la presente invención se eligen de una amplia variedad de resinas de poliéster que generalmente producen películas de revestimiento que tienen una resistencia al impacto y dureza satisfactorias, son flexibles y adherentes a substratos a los que se aplican, y se pueden aplicar a partir de sistemas disolventes tanto orgánicos como acuosos. Tales poliésteres tendrán un índice de ácido mayor que 45, y generalmente entre 45 y 80, y posiblemente más. Por debajo de 20 45 puede haber gelificación. Los poliésteres son muy estables, y mantienen su transparencia y color durante lar

25

go periodo de tiempo.

En la selección de resinas de poliéster para aplicación a hilo de bobinas a partir de soluciones acuosas, se ha de considerar el uso de tales materiales en torres de hilo comerciales. Las resinas de revestimiento utilizadas en tales torres han de poder ser curadas a la velocidad del hilo, usualmente entre 12 y 18 metros por minuto, y particularmente a velocidades de hilo de 15-17 metros por minuto, y a las temperaturas que prevalecen en la torre. Entre otros factores, las resinas de poliéster a aplicar a partir de soluciones acuosas tendrán deseablemente un índice de hidroxilo comprendido entre aproximadamente 100 y aproximadamente 200, y de preferencia entre aproximadamente 110 y aproximadamente 160. Además, tales resinas de poliéster, en consideración a las aplicaciones eléctricas, tendrán una proporción entre aromático y alifático de 22 a 40 por ciento en moles. En mezcla con las diaminas de ácido ortoámico descritas más adelante, las soluciones para revestimiento acuosas tendrán deseablemente una proporción molar entre aromático y alifático de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento. Los anteriores criterios se pueden utilizar para seleccionar los reaccionantes apropiados para producir las resinas de poliéster, así como la mezcla de las resinas de poliéster con las diam

nas de ácido ortoámico. De esta manera se pueden formular fácilmente soluciones para revestimiento adecuadas para aplicación por los métodos elegidos, tal como en torres de hilo del comercio.

5 Se pueden añadir aceleraciones o catalizadores apropiados al sistema de resina de poliéster. Los catalizadores apropiados para las resinas de poliéster son ciertos compuestos organometálicos tales como los quelatos de titanio. Se dispone en el comercio de estos quelatos de titanio de E.I. DuPont de Nemours & Co.,
10 como titanato de tetraoctilenglicol Tyzor OG, titanato de trietanolamina Tyzor TE y sal amónica de lactato de titanio Tyzor LA, así como de otras fuentes comerciales. Como se muestra en los ejemplos, los aceleradores o catalizadores mejoran el curado de las composiciones de
15 revestimiento que contienen resinas de poliéster y las diaminas de ácido ortoámico, sin afectar adversamente a las propiedades de las películas curadas.

 El número y la variedad de las resinas de poliéster reducibles o solubles en agua con las características y propiedades anteriores es sustancialmente ilimitado. Aunque se presentan ejemplos que muestran la preparación y el uso de una variedad de resinas de poliéster, no se pretende limitar esta exposición ni mostrar
20 cuantas clases de poliésteres se pueden preparar. Se pre
25

tende más bien demostrar que la presente invención implica el sorprendente e inesperado descubrimiento de que, por mezcla de una resina de poliéster soluble en agua y una diamina de ácido ortoámico soluble en agua, se pueden producir revestimientos de calidad eléctrica térmicamente estables.

Las resinas de poliéster solubles en agua por sí mismas, en términos generales, no tienen las propiedades requeridas para aplicación a partir de soluciones acuosas para formar revestimientos de calidad eléctrica, particularmente esmaltes para hilo. Se han hecho esfuerzos para ennoblecer las resinas de poliéster reducibles en agua, por adición a las mismas de resinas conocidas reducibles en agua, de calidad eléctrica, tales como los ácidos de poliamida. Se ha hallado que estas dos resinas, aunque solubles en agua ambas, son incompatibles, y en mezcla dan como resultado, o se dividen en, tanto una capa rica en poliéster como una capa rica en ácido de poliamida.

Aunque otras resinas, tales como resinas de fenol-formaldehído, resinas epoxídicas y similares, se pueden mezclar, en forma soluble en agua, con resinas de poliéster solubles en agua, los resultados son menos que satisfactorios en lo que respecta a las propiedades eléctricas, aunque muchas de las propiedades de los re

vestimientos producidos a partir de los polímeros combinados muestran mejora respecto a las propiedades con seguidas con revestimientos de los polímeros individuales.

5

Diaminas de ácido ortoámico

Según la presente invención, se ha descubierto que ciertas diaminas de ácido ortoámico aromáticas oligómeras, de bajo peso molecular, y particularmente las diamina-diácido-diaminas aromáticas, no solo son
10 totalmente compatibles con las soluciones acuosas de resina de poliéster, sino que los revestimientos producidos a partir de tal mezcla son transparentes, resistentes, flexibles y térmicamente estables, y poseen unas
15 propiedades eléctricas sorprendentemente buenas, incluyendo propiedades que hacen que la solución de resina se preste al uso como esmalte de hilos de bobinas en equipo usual de revestimiento de hilos. Las diaminas
20 de ácido ortoámico aludidas son compuestos de bajo peso molecular, y se distinguen por ello de los polímeros de poliácido ortoámico conocidos descritos en la patente de los EE.UU. N° 3.179.614, expedida el 20 de abril de 1965 a W.H. Edwards, por "Ácidos de poliamida, composiciones de los mismos, y procedimiento para prepararlos", y en la patente de los EE.UU. N° 3.652.500 y pa-
25

tente de los EE.UU. Nº 3.663.510 antes mencionadas. El material de revestimiento descrito en la patente de los EE.UU. Nº 3.652.500, tras ser rematado en los extremos con adramina, es una diamina de ácido de poliamida de
5 cadena larga y alto peso molecular. Sin embargo, incluso en estado soluble en agua, tal material de alto peso molecular es incompatible con soluciones acuosas de resinas de poliéster solubles en agua.

Tal como aquí se usa, con el término "diamina de ácido ortoámico", o alternativamente el término "diamina de ácido oligoortoámico", se pretende aludir a y
10 definir compuestos de bajo peso molecular producidos por reacción de m moles de una diamina aromática con $(m-1)$ moles de un dianhídrido aromático, donde m tiene un valor entre 2 y aproximadamente 7. Debido a que las
15 diaminas de ácido ortoámico tienen un peso molecular relativamente bajo y tienen pocos grupos "mero" repetidos, se pueden denominar para mayor conveniencia "oligómeros", a diferencia de los "polímeros", que son usualmente de alto peso molecular con muchos grupos repetidos. En este sentido, estos compuestos de bajo peso molecular se pueden distinguir claramente de los polímeros de alto peso molecular, diaminas de ácido poliámico rematadas en los extremos por amina, expuestas en la
20 patente Nº 3.652.500, para los que el valor de m sería
25

mayor de 20. Expresado de otra forma, las diaminas de ácido ortoámico aquí mencionadas tienen la fórmula general $X(YX)_n(YX)$, donde X representa una diamina aromática e Y representa un dianhidrido aromático, y n tiene un valor de 0 a aproximadamente 5. El intervalo preferido de valores de m es 2 a 4, o el intervalo preferido equivalente de valores de n es 0 a 2. Cuando m es 2, ó n es 0, la diamina de ácido ortoámico aromática es una diamida-diácido-diamina aromática. Las diamida-diácido-diaminas aromáticas están descritas en detalle en la solicitud de patente de EE.UU serie N° 475.483, presentada el 3 de junio de 1974, por "Composición para revestimiento y método para revestir substratos con ella". Estos compuestos son materiales oligómeros que se hacen solubles en agua por uso de amoníaco o una amina volátil. Estas diamida-diácido-diaminas se pueden aplicar como revestimientos sobre un substrato a partir de una solución orgánica o acuosa, como medio de revestimiento, para formar un revestimiento polímero muy reticulado sobre un substrato.

Las diaminas de ácido ortoámico útiles en la presente invención son aquellos compuestos aromáticos de bajo peso molecular producidos como producto de reacción de una diamina aromática y un dianhidrido aromático, con la diamina en exceso igual a un mol, según se ha definido antes. La reacción inicial tiene lugar en

un sistema disolvente aprótico que no sea reactivo con,
o que sea inerte para, los reaccionantes diamina y dianhi-
drido. La reacción se efectúa a una temperatura por deba-
jo de aproximadamente 70°C, de manera que haya un nivel
5 despreciable de imidización, dando como resultado el pro-
ducto ácido ortoámico, que se puede caracterizar, cuando
los reaccionantes están en proporción de dos a uno, como
una diamida-diácido-diamina. Si la solución de reacción
se calienta bajo condiciones controladas, se pueden con-
10 seguir ciertos niveles deseados de imidización. Sin em-
bargo, si el calentamiento se lleva demasiado lejos, tal
como hasta producir un nivel de imida mayor que aproxi-
madamente 90%, dependiendo de la diamina y dianhidrido
concretos elegidos, la imida así formada precipita como
15 precipitante sólido insoluble, no flexible, no reactivo.
Después de la formación del producto de reacción de la
diamina de ácido ortoámico, tal como la diamida-diácido-
-diamina, en un sistema disolvente orgánico, se añade
una base volátil en cantidad suficiente para reaccionar
20 con ese producto de reacción, para producir un compues-
to soluble en agua. Luego se diluye el sistema con agua
para proporcionar una solución esencialmente acuosa.

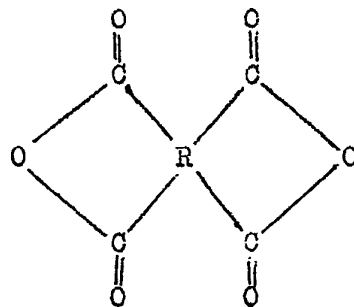
La reacción inicial entre la diamina y el dianhi-
drido se efectúa en un sistema disolvente orgánico de alto
25 contenido de sólidos, con los reaccionantes en la propor-

ción molar deseada, tal como la proporción de dos a uno, respectivamente, es decir, en proporción molar de dos moles de diamina aromática por un mol de dianhidrido aromático. Como ilustración, primero se disuelve una diamina, en proporción de dos moles, en un disolvente orgánico. Luego se añade lentamente o se hace gotear un dianhidrido, en proporción de un mol, en la solución de diamina. La temperatura se mantiene generalmente a aproximadamente 70°C o menos, y de preferencia a aproximadamente 50°C o menos. A medida que el dianhidrido gotea a la solución de diamina, un mol del dianhidrido reacciona inmediatamente con dos moles de la diamina, produciendo el material de revestimiento de diamida-diacido-diamina deseado. Se ha observado que si se disuelve primero el mol de dianhidrido y se cargan luego los dos moles de diamina, tiene lugar una polimerización que da como resultado un material polímero de mayor peso molecular y un exceso de diamina. Por otra parte, si se añade rápidamente dianhidrido seco, tal como en una masa o como chorro, el dianhidrido reacciona más rápidamente que se disuelve, dejando así "islas" de dianhidrido sin reaccionar rodeadas por dianhidrido que ha reaccionado.

Para convertir la diamina de ácido ortoámico aromática, tal como el producto de reacción de diamida-

-diácido-diamina aromática, es decir, el oligómero o "precursor de polímero", a un sistema de base acuosa, se añade una base volátil en cantidad suficiente para convertir el producto de reacción a una forma soluble en agua, seguido por dilución del sistema con agua para formar un medio de revestimiento acuoso-orgánico, sin hidrolizar ni destruir el monómero de diamida-diácido-diamina. Esta reacción se efectúa inicialmente, en general, en el disolvente orgánico con un nivel de sólidos mayor que 40% de sólidos en peso, y más a menudo mayor que 50% de sólidos en peso.

Los dianhidridos aromáticos que son útiles según la presente invención son aquellos que tienen la fórmula general:



donde R es un radical tetravalente que contiene dos anillos de benceno unidos por un resto químicamente inerte y térmicamente estable elegido del grupo que consta de

una cadena de alcoholeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un éster alcohólico, una sulfona y oxígeno, estando cada par de grupos carboxilo unido a diferentes átomos de carbono adyacentes de un solo anillo independiente. Estos dianhidridos incluyen, por ejemplo:

5 bis-anhidro trimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo) dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico dianhidrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona dianhidrido de bis(2,3-dicarboxifenil)metano

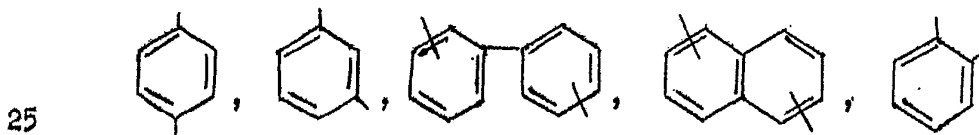
10 dianhidrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano dianhidrido de éter bis(3,4-dicarboxifenílico) dianhidrido de 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano dianhidrido de 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano dianhidrido de 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano,

15 y similares.

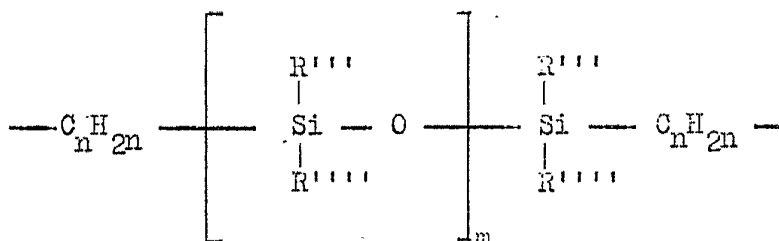
Las diaminas aromáticas que son útiles según la presente invención son aquellas que tienen la fórmula general:



donde R' es un radical divalente elegido del grupo que consta de:

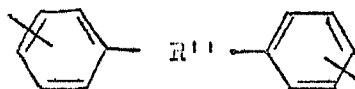


5



donde R'''' y R''''' son un grupo alcoholo o arilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, n es un entero de 1 a 4, y m tiene un valor de 0, 1 o más, y

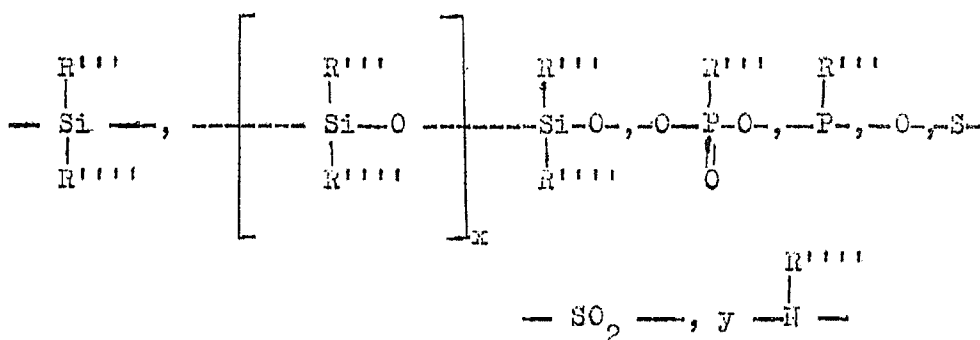
10



15

donde R'' se elige del grupo que consta de una cadena de alcoholeno que tiene 1-3 átomos de carbono,

20



25

donde R'''' y R''''' son según se han definido antes, y x

es un entero de al menos 0. En general, las diaminas contienen entre 6 y 16 átomos de carbono, en forma de uno o dos anillos de seis miembros.

Son diaminas específicas que son adecuadas para uso en la presente invención:

- 5 m-fenilendiamina,
p-fenilendiamina,
4,4'-diaminodifenilpropano,
4,4'-diaminodifenilmetano,
10 bencidina,
sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo,
4,4'-diaminodifenil-sulfona,
3,3'-diaminodifenil-sulfona,
éter 4,4'-diaminodifenílico,
15 2,6-diaminopiridina,
bis-(4-aminofenil)diethyl-silano,
óxido de bis-(4-aminofenil)fosfina,
bis-(4-aminofenil)-N-metilamina,
1,5-diaminonaftaleno,
20 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-bifenilo,
3,3'-dimetoxibencidina,
m-xililendiamina,
p-xililendiamina,
1,3-bis-delta-aminobutiltetrametil-disiloxano,
25 1,3-bis-gamma-aminopropiltetrafenil-disiloxano,

y mezclas de ellos.

Los disolventes orgánicos utilizados según la presente invención son aquellos disolventes orgánicos que tienen grupos funcionales que no reaccionan con ninguno de los reaccionantes, diaminas aromáticas ni dianhidridos aromáticos, en ninguna magnitud apreciable. Además de ser inerte respecto a los reaccionantes, el disolvente utilizado ha de ser inerte respecto a, y disolvente de, el producto de reacción. En general, el disolvente orgánico es un líquido orgánico distinto de los reaccionantes u homólogos de los reaccionantes, que sea disolvente de al menos uno de los reaccionantes y que contenga grupos funcionales distintos de grupos amino monofuncionales primarios y secundarios, y distintos de grupos dicarboxil-anhidro monofuncionales. Tales disolventes incluyen, por ejemplo, la N-metil-2-pirrolidona (abreviada a veces NMP), sulfóxido de dimetilo (SDM), N-formilmorfolina (NFM), o disolventes orgánicos tales como N,N-dimetilmetoxi-acetamida, N-metil-caprolactama, tetrametilen-urea, piridina, dimetilsulfona, hexametilfosforamida, tetrametilensulfona, formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, butirolactona, ó N-acetil-2-pirrolidona. Los disolventes se pueden utilizar solos, como mezclas, o en combinación con disolventes relativamente puros tales como benceno, tolueno, xileno, dioxano, ciclohexano o

benzonitrilo.

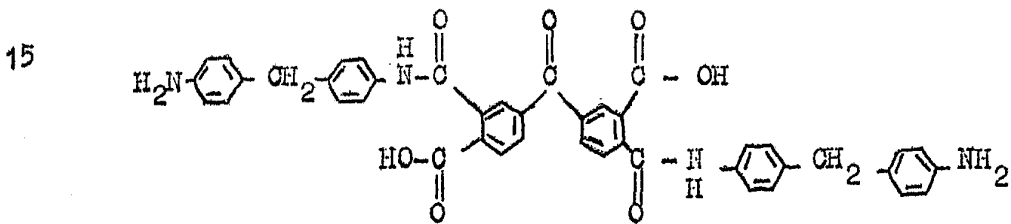
Las bases volátiles que son útiles en relación con la presente invención para producir un producto de reacción monómero soluble en agua incluyen el amoniac (NH₃), hidróxido amónico (NH₄OH), carbonato amónico $[(NH_4)_2CO_3]$, y aminas alifáticas primarias y secundarias que contienen hasta cuatro átomos de carbono, tales como metilamina, etilamina, butilamina secundaria, isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina y similares.

En la reacción inicial para preparar una composición para revestimiento incorporando la presente invención, utilizando una diamida-diácido-diamina aromática, se hace reaccionar una diamina aromática con un dianhidrido aromático, en proporción molar de dos a uno respectivamente, o en otras palabras en proporción de dos moles de la primera por un mol del último. Con referencia a la anterior fórmula $X(YX)_n(YX)$, la diamida-diácido-diamina aromática se produce cuando n es igual a cero, y la proporción molar $m/(m-1)$ es válida cuando m es igual a dos. El producto de reacción se puede expresar por la fórmula general:

25

15.9.75.

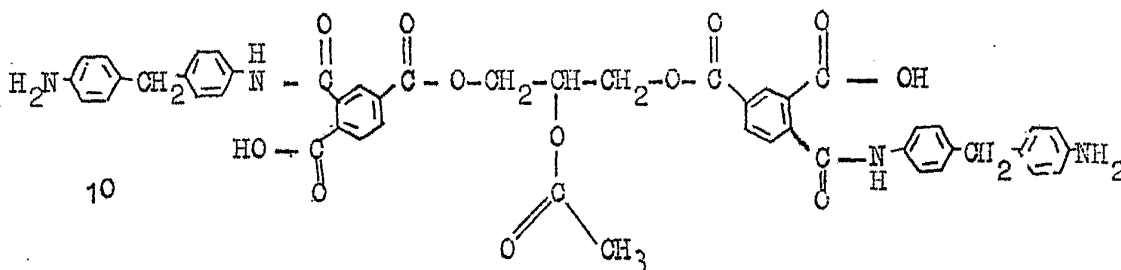
Para ilustrar la preparación de la diamina-
 -diácido-diamida más específicamente, la diamina aro-
 mática, 4,4'-diaminodifenil-metano, denominado también
 p,p'-metilén-dianilina (abreviado como "IDA" o simple-
 mente "M"), se mezcló con un dianhidrido aromático,
 dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico (abre-
 viado como "DABT" o simplemente "B"), en proporción molar
 de dos moles de diamina por un mol de dianhidrido, en
 N-metil-2-pirrolidona (NMP) anhidra como disolvente,
 con aproximadamente 50% de sólidos. La reacción fue
 espontánea a una temperatura inferior a 70°C. El pro-
 ducto resultante es el oligómero o "precursor de polí-
 mero" que tiene la fórmula:



20 la cual fórmula se puede abreviar convenientemente como
 "MEM". Para más detalles sobre la reacción de la diamina
 y el dianhidrido, véanse las patentes de los EE.UU.
 números 3.652.500 y 3.663.510 antes mencionadas.

25 Análogamente, se condensó p,p'-metilendianilina
 con bis-anhidro-trimetilato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-gli

cerilo), en proporción molar de dos a uno, respectivamente, en NMP como disolvente, con más del 40% de sólidos y a una temperatura en general inferior a 70°C. El oligómero o "precursor de polímero" resultante producido tiene la fórmula:



el cual compuesto monómero se puede abreviar como "MAM".

Tanto los compuestos oligómeros MBI como los MAM son insolubles en agua, pero se hacen solubles en agua por adición de una base volátil tal como amoníaco o una amina volátil. El resultado es un oligómero o precursor de polímero de diamida-diácido-diamina soluble en agua, que luego se combina en mezcla con una resina de poliéster soluble en agua antes descrita, y el agua suficiente para producir un medio de revestimiento que tenga el contenido de sólidos deseado. En una aplicación seleccionada, dependiendo del poliéster elegido, los revestimientos producidos a partir del medio así producido se pueden curar en un intervalo de temperaturas predeterminado, usualmente entre 150°C y 250°C, pro

15

20

25

duciendo unas películas transparentes, no pegajosas, con excelente adhesión al sustrato.

Se han preparado compuestos oligómeros o "precursores de polímero" a partir de diversas combinaciones de dianhidridos aromáticos y diaminas aromáticas. Entre tales compuestos están los preparados con la siguiente proporción molar: 2,0 moles de 1,3-diaminobenceno, también llamado m-fenilendiamina, y 1,0 mol de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico; 2,0 moles de éter 4,4'-diaminodifenílico, también llamado p,p'-oxidianilina, y 1,0 mol de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico; 2,0 moles de m-fenilendiamina y 1,0 mol de bis-anhidro trimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo); 2,0 moles de p,p'-oxidianilina y 1,0 mol de bis-anhidro-trimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo). Tales compuestos se prepararon en un disolvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP), se añadió amoníaco o una amina adecuada, y las soluciones se diluyeron con agua hasta una solución con 25% de sólidos en peso.

Las mezclas de soluciones acuosas de resinas de poliéster y soluciones acuosas de diamida-diácido-diaminas preparadas como se ha descrito antes se preparan mezclando cantidades apropiadas de cada solución para producir la proporción deseada de componentes. Se puede

añadir agua adicional, si es necesario para producir un medio de revestimiento de la consistencia deseada para la operación concreta de revestimiento.

5 Aunque la proporción en peso entre resina de poliéster y diamina de ácido ortoámico, tal como la diamida-diácido-diamina, puede variar mucho, es decir, de aproximadamente 9 partes de poliéster y 1 parte de diamina de ácido ortoámico a aproximadamente 1 parte de poliéster y 9 partes de diamina de ácido ortoámico, el uso de cantidades relativamente pequeñas de la diamina de ácido ortoámico ha producido resultados muy satisfactorios. Se cree que incluso una pequeña cantidad de la diamina de ácido ortoámico produce una extensa reticulación en el poliéster, conduciendo a revestimientos que tienen las propiedades eléctricas deseadas.

10

15

Por curado térmico de la mezcla de poliéster y diamina de ácido ortoámico se cree que se forma una estructura de éster-amida-imida muy reticulada, que tiene como resultado las propiedades sin igual conseguidas. La estructura muy reticulada con los enlaces imida es aparentemente suficiente para reforzar las propiedades del revestimiento polímero y activar la película curada resultante a un material de calidad eléctrica. Sorprendentemente, incluso cantidades relativamente pequeñas

20

25

de la diamina de ácido ortoámico son suficientes para
aumentar y perfeccionar las propiedades de la película
de revestimiento, sobre y por encima de las propieda-
des de películas conseguidas con la resina de poliés-
ter sola. Aún más, en contraste con los intentos de
mezclar soluciones acuosas de poliésteres con solucio-
nes acuosas de poliácidos ortoámicos, lo que da como
resultado fases separadas, las mezclas de diamina de
ácido ortoámico y poliéster de la presente invención
son totalmente compatibles, y producen una solución
acuosa homogénea.

Tanto el poliéster como la diamina de ácido
ortoámico se hacen solubles en agua por adición de una
base volátil, tal como amoníaco, hidróxido amónico, car-
bonato amónico y aminas alifáticas primarias y secunda-
rias. La base volátil se puede añadir antes o después
de mezclar el poliéster y la diamina de ácido ortoámi-
co. En otras palabras, se puede mezclar una solución
de poliéster orgánico con la solución de diamina de
ácido ortoámico orgánica, y hacer luego a la mezcla so-
luble en agua por adición de una base volátil. Alterna-
tivamente, la base volátil se puede añadir a cada com-
ponente por separado, siendo diluido luego cada compo-
nente con agua, y mezclando las soluciones acuosas. En
cualquier caso, los componentes son completamente com-

patibles entre sí. Luego se pueden aplicar revestimien-
tos a partir de la solución acuosa combinada, a cualquier
substrato que se pueda elegir, incluyendo cobre o alumi-
nio, así como hilo de bobinas, y curar el revestimiento
5 para producir la película curada deseada.

La mezcla de revestimiento del poliéster y la
diamina de ácido ortoámico se puede preparar aún de otra
manera. Tras preparar la resina de poliéster, y mientras
está aún en el recipiente de reacción, se diluye con un
10 disolvente que también sea disolvente de la diamina de
ácido ortoámico. Luego se añade a la solución de poliés-
ter el reaccionante diamina aromática, según se ha des-
crito antes. Después se añade a la solución de poliéster
y diamina una solución del reaccionante dianhidrido aro-
15 mático, y la reacción transcurre in situ. La reactividad
del anhídrido es tal que reacciona preferentemente con
la diamina, formando directamente la diamina de ácido
ortoámico en la solución de poliéster. Después se puede
añadir una base volátil y diluir la solución con agua,
20 formando el medio deseado de revestimiento, de base acu-
sa. Sin embargo, la desventaja del método in situ, en
lo que se refiere a las subsiguientes propiedades eléc-
tricas, es que cualquier reacción del dianhidrido con
grupos hidroxilo del poliéster deja grupos carboxilo
25 residuales en el polímero y en el revestimiento subsi-

guientemente curado, lo que puede afectar adversamente a las propiedades eléctricas del revestimiento. Además, con la preparación in situ puede ser difícil controlar con exactitud la formación de la deseada diamina de ácido ortoámico.

5

Se debe observar además que la película curada puede ser recubierta con un revestimiento de nylon, como es práctica usual en la industria de hilos de bobinas. Se ha descubierto que el revestimiento de poliéster-diamina de ácido ortoámico, curado, proporciona una superficie que es totalmente receptiva y adherente al recubrimiento de nylon.

10

Aditivos polímeros

Se puede mezclar adicionalmente con la resina de poliéster cantidades secundarias de una variedad de polímeros solubles en agua. Entre los polímeros ilustrativos están las resinas de fenol-formaldehído solubles en agua, aminoplastos solubles en agua y resinas epoxídicas solubles en agua, así como otros numerosos materiales que se añaden usualmente para modificar las propiedades de los materiales de revestimiento. Una amplia variedad de las anteriores resinas, y otros materiales, solubles en agua es bien conocida y está disponible en el comercio a partir de un cierto número de fuentes. Por

15

20

25

15.9.75.

ejemplo, las resinas de fenol-formaldehído solubles en agua están descritas en la "Encyclopedia of Chemical Technology" ("Enciclopedia de tecnología química") de Kirk-Othmer, vol 15, páginas 176-208, 2ª ed., John Wiley & Sons, Inc., 1968, y están comercialmente disponibles de Unión Carbide Corporation. La resina BRIA-2654 de Union Carbide, una resina catalizada con amins, ha sido añadida a la solución de poliéster-diamina de ácido ortoámico antes descrita, en cantidad entre aproximadamente 2% y aproximadamente 5% en peso. Se puede añadir una calidad comercial de hexametoximetilmelamina, la resina "Aminoplast", tal como la resina Cymel 301 de American Cyanamid Company, una resina de hexametoximetilmelamina soluble en agua, y los ejemplos de la presente ilustran la adición de tal resina a la solución, en cantidad entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5% en peso. Tales resinas son compatibles con las resinas de poliéster, resinas epoxídicas y muchas otras. Véase Gams, Widmer & Fisch, Helv.Chem.Acta 24, 302-19E (1941). Se puede utilizar ventajosamente una resina epoxídica soluble en agua, tal como la resina de Ciba-Geigy Corporation Araldite DF-630. Los ejemplos de la presente invención ilustran el uso de una resina epoxídica soluble en agua, en la solución de poliéster-diamina de ácido ortoámico, en cantidad entre aproxi

madamente 2 y aproximadamente 5% en peso. La adición de los diversos aditivos en pequeñas cantidades produce soluciones homogéneas, y todas las resinas son totalmente compatibles, en las proporciones utilizadas, con la solución de poliéster-diamina de ácido ortoámico.

Agentes de control de flujo

101 Para controlar las características de flujo de la solución de revestimiento, se puede añadir una variedad de tensioactivos, agentes de control de flujo y similares, a la solución acuosa de revestimiento, de poliéster y diamina de ácido ortoámico. Entre la amplia
15 variedad de agentes de control de flujo disponibles están los bien conocidos tensioactivos, incluyendo tensioactivos fluorocarbonados, agentes de flujo de polímero de dimetilsiloxano terminado en carboxipropilo, nonilfenoxipoli(etilenoxi)etanol, también denominado
20 aducto de nonilfenol y óxido de etileno, y una mezcla de ácido cresílico-fenol con alcohol n-butílico. Los tensioactivos se añaden generalmente en cantidad de aproximadamente 100 partes por millón, aunque la mezcla de ácido cresílico-fenol y alcohol n-butílico se añadirá
25 generalmente en cantidades sustancialmente mayores,

y hasta aproximadamente 6% en peso del medio de revestimiento.

Ejemplos

5

En los ejemplos siguientes, los Ejemplos 1 a 13 inclusive describen la preparación de soluciones acuosas ilustrativas de diversas diaminas de ácido ortoámico, útiles en la presente invención; los Ejemplos 10 14 a 22 describen la preparación de soluciones acuosas ilustrativas de resinas de poliéster, útiles en la presente invención; el Ejemplo 23 describe la preparación de una solución acuosa de diamina de poliácido ortoámico, de alto peso molecular, siguiendo las enseñanzas 15 de la técnica anterior; los Ejemplos 24 a 34 demuestran la incompatibilidad general de las soluciones acuosas de una diamina de poliácido ortoámico de alto peso molecular, tal como se prepara según el Ejemplo 23, con las soluciones acuosas de poliésteres, tales como las 20 preparadas según los Ejemplos 14 a 22; y los Ejemplos 35 a 75 ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

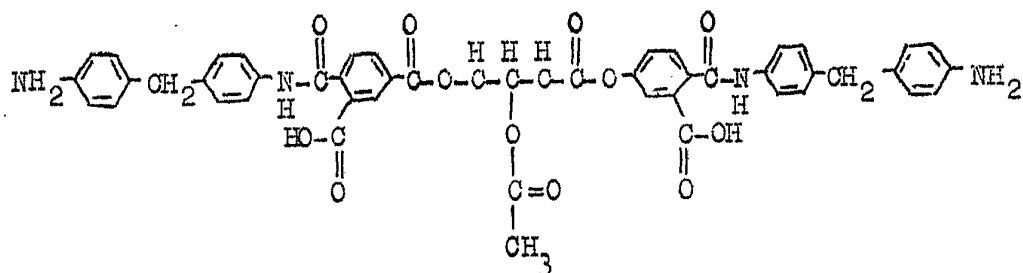
25

En un reactor provisto de agitador, atmósfe-

ra de nitrógeno, una lumbrera de entrada y una vaina para termómetro se cargaron 132,2 g de N-metil-2-pirrolidona que tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. Se agitó el disolvente y se añadieron 132,2 g (0,667 moles) de 4,4'-diaminodifenil metano (pureza del 99%), durante un periodo de aproximadamente 30 seg. Resultó una solución I transparente. En un segundo reactor similar, provisto de manta de calentamiento, se cargaron 160,7 g de N-metil-2-pirrolidona que tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. Se agitó el disolvente y se calentó hasta una temperatura de 60°C, tras lo cual, con agitación, se añadieron 160,7 g (0,333 moles) de bis-anhidrotrimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo) (pureza del 99%), durante un periodo de aproximadamente 3 min. La temperatura se elevó hasta aproximadamente 80°C. Se continuó la agitación durante otros 5 min, lo que tuvo como resultado una solución II homogénea transparente. La solución II se enfrió hasta aproximadamente 43°C y se dejó gotear en la solución I, durante un periodo de aproximadamente 2 min, con agitación. La temperatura se elevó hasta un máximo de 75°C durante el siguiente periodo de 5 min de agitación. Resultó una solución III transparente. Se halló que el tanto por ciento de imidización era 0,7, según se determina por titulación del

contenido de ácido carboxílico, en piridina, con hidróxi-
 do de tetrabutylamonio y con azul de timol como indi-
 cador. La viscosidad era 200 cps a un nivel de sólidos
 de 50,0% como ácido ortoámico. Por exposición de 0,50
 5 g de muestra, en un vaso de aluminio que tenía un diá-
 metro de aproximadamente 5,5 cm, a una temperatura de
 150°C durante un periodo de 90 min, el nivel de sólidos
 se midió como 47,9%.

La fórmula idealizada de la resina así produ-
 cida en solución es:



A 585,0 g de la solución III se inyectaron
 por debajo de la superficie, y con agitación, 75,0 g
 20 de una solución acuosa de dimetilamina al 40%, duran-
 te un periodo de 2 min. La solución IV resultante era
 transparente, y se podía diluir con agua. Continuando
 la agitación se añadió una mezcla de 17,0 g de éter
 n-butílico de etilenglicol, 5,8 g de N-metil-2-pirrolidona,
 25 88,0 g de agua, 35,2 g de alcohol n-butílico,

5 y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para dar finalmente como resultado 45 p.p.m., dando como resultado una solución V transparente que tenía un nivel de sólidos de 37,5%, como ácido ortoámico en solución, y 36,0% como película curada. La solución V tenía una viscosidad de 185 cps y una tensión superficial de 38,7 dinas/cm.

Ejemplo 2

10

A otros 585 g de la solución III del Ejemplo 1 se inyectaron por debajo de la superficie, y con agitación, 44,7 ml de agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min. La solución IV resultante era transparente y se podía diluir con agua. Continuando la agitación se añadió una mezcla de 17,0 g de éter n-butílico de etilenglicol, 5,8 g de N-metil-2-pirrolidona, 104,0 g de agua, 35,2 g de alcohol n-butílico, y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para dar finalmente como resultado 45 p.p.m., dando como resultado una solución V transparente que tenía un nivel de sólidos de 37,6%, como ácido ortoámico en solución, y 36,0% como película curada. La solución tenía una viscosidad de 224 cps, una tensión superficial de 39,4 dinas/cm, y un pH de 7,6 a 24°C.

15

20

25

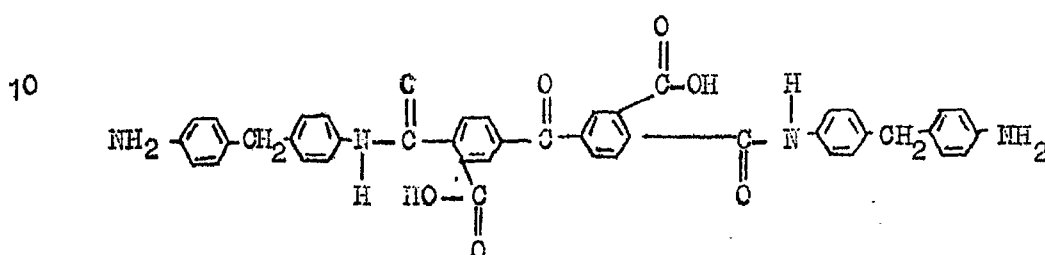
Ejemplo 3

En el primero de los reactores del tipo mencionado en el Ejemplo 1 se cargaron 132,2 g de N-metil-
5 -2-pirrolidona que tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. Se agitó el disolvente y se cargaron 132,2 g (0,667 moles) de 4,4'-diaminodifenil-metano (pureza del 99%), con agitación, durante un periodo de 30 seg, dando como resultado una solución I transparente.

10 En el segundo reactor se cargaron 429,4 g de N-metil-2-pirrolidona que tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. El disolvente se agitó y calentó hasta una temperatura de 50°C, tras lo cual se cargaron 107,3 g (0,333 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonate-
15 tricarboxílico durante un periodo de 2 min, con agitación. Se continuó la agitación durante otros 5 min, y se dejó enfriar la solución II hasta 30°C. Luego se gotteó la solución II de dianhidrido en la solución I, con agitación, durante un periodo de 3 min. Se continuó la
20 agitación durante un periodo de 10 min, dando como resultado una temperatura máxima de 55°C. Resultó una solución III transparente. El material se tituló para determinar el ácido carboxílico, y se halló que el tanto por ciento de imidización era menor de 1%. La viscosidad, era 104 cps a 24°C, a un nivel de sólidos de 29,9%,
25

5 como solución de ácido ortoámico, y 28,4% como película curada, determinándose esta última por exposición de un gramo de muestra, en un vaso de aluminio que tenía un diámetro de aproximadamente 5,5 cm, a una temperatura de 150°C durante un periodo de 90 min.

La fórmula idealizada de la resina así producida en solución es:



15 Por cada 400,0 g de solución III se añadieron 22,4 ml de solución amoniacal acuosa al 28%, por debajo de la superficie y con agitación, durante un periodo de 1,5 min. La solución IV resultante era transparente y se podía diluir con agua. Luego se cargaron en el reactor 21,1 g de una mezcla de alcohol n-butílico al 95% y N-metil-2-pirrolidona al 5%, y una cantidad suficiente de aducto de nonilfenol y óxido de etileno, de manera que el sistema total resultante tenía aproximadamente 60 p.p.m. del último componente. Resultó una solución

20

25 V transparente que tenía una viscosidad de 112 cps a 24°C,

a un nivel de sólidos del 27,0% como ácido ortoámico y 25,6% como película curada. Esta última se determinó exponiendo una película delgada del líquido a 150°C durante un periodo de 90 min. La solución V se podía
5 reducir o diluir con agua.

Ejemplo 4

En un reactor provisto de agitador, atmósfe
10 ra de nitrógeno, lumbrera de entrada y una vaina de ter
mómetro, se cargaron 108,1 g de N-formilmorfolina que
tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. Se
agitó el disolvente, y se cargaron 108,1 g (1,000 mol)
de m-fenilendiamina durante un periodo de aproximadamen
15 te 30 seg. Resultó una solución I transparente. En un
segundo reactor similar, provisto de una manta de calen
tamiento, se cargaron 161,0 g de N-formilmorfolina que
tenía un contenido de agua por debajo de 200 p.p.m. El
disolvente se agitó y calentó hasta una temperatura de
20 50°C, tras lo cual, con agitación, se cargaron 161,0 g
(0,500 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetra
carboxílico durante un periodo de 3 min. Resultó un aumen
to de temperatura hasta 76°C. Se continuó la agitación
durante otros 5 min, lo que dió como resultado una solu
25 ción II homogénea transparente. La solución II se enfrió

5 hasta aproximadamente 40°C, y se dejó gotear en la solución I durante un periodo de aproximadamente 2 min, con agitación. La temperatura se elevó hasta un máximo de 73°C durante el siguiente periodo de 5 min de agitación. La solución III transparente resultante tenía una viscosidad de 290 cps y un nivel de sólidos de 50,0%, como ácido ortoámico.

10 A 269,1 g de solución III se inyectó, por debajo de la superficie y con agitación, una mezcla de 100 ml de agua y 33,7 ml de agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min. La solución IV resultante era transparente y se podía diluir con agua. Con agitación continuada se añadió una mezcla de 23,4 g de alcohol n-butílico, 2,2 g de N-formilmorfolina, 100 ml de agua y el aduc
15 to de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para proporcionar 60 p.p.m. en la formulación total, dando como resultado una solución V transparente que tenía un nivel de sólidos de 25,9% como ácido ortoámico, y 24,2% como película curada. La solución tenía una viscosidad de 288
20 cps, una tensión superficial de 37,0 dinas/cm, y un pH de 7,4, a 24°C.

Ejemplo 5

25

En un reactor provisto de agitador, atmósfera

16.9.75.

de nitrógeno, lumbrera de entrada y una vaina de termómetro se cargaron 200,4 g de N-metil-2-pirrolidona. Se agitó el disolvente y se cargaron 200,4 g (1,000 mol) de éter 4,4'-diaminodifenílico, durante un periodo de 30 seg. Resultó una solución I transparente. En un segundo reactor similar, provisto de una manta de calentamiento, se cargaron 161,0 g de N,N-dimetilformamida. El disolvente se calentó hasta una temperatura de 50°C, tras lo cual, con agitación, se cargaron 161,0 g (0,500 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico durante un periodo de aproximadamente 3 min. Resultó un aumento de temperatura hasta aproximadamente 70°C. Se continuó la agitación durante otros 5 min, teniendo como resultado una solución II homogénea transparente. La solución II se enfrió hasta aproximadamente 37°C, y se dejó gotear en la solución I durante un periodo de aproximadamente 3 min, con agitación. La temperatura se elevó hasta un máximo de 60°C durante el siguiente periodo de 10 min de agitación. La solución III transparente resultante tenía una viscosidad de 214 cps y un nivel de sólidos de 50,0%, como ácido ortoámico. El tanto por ciento de imidización se determinó por una titulación de los grupos ácido carboxílico, y se halló que era 1,2%.

En 270,0 g de solución III se inyectó, por

debajo de la superficie y con agitación, una mezcla de 93 ml de agua y 18,5 ml de agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min. La solución IV resultante era transparente y se podía diluir con agua. Con agitación
5 continuada se añadió una mezcla de 23,4 g de alcohol n-butílico, 2,2 g de N-metil-2-pirrolidona, 100 ml de agua, y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para proporcionar 60 p.p.m. en la formulación total, dando como resultado una solución V transparente que tenía un nivel de sólidos de 25,7%, como
10 película curada. La solución tenía una viscosidad de 233 cps, una tensión superficial de 37,2 dinas/cm y un pH de 7,0, a 24°C.

15

Ejemplo 6

En un reactor provisto de agitador, atmósfera de nitrógeno, lumbrera de entrada y una vaina de termómetro se cargaron 108,1 g de N-metil-2-pirrolidona, seguida por 108,1 g (1,000 mol) de m-fenilendiamina,
20 dando como resultado una solución I transparente. En un segundo reactor similar, provisto de una manta de calentamiento, se cargaron 241,0 g de N-metil-2-pirrolidona. Se calentó el disolvente hasta 55°C, tras lo cual,
25 con agitación, se cargaron 241,0 g (0,500 moles) de

bis-anhidrotrimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-gliceri-
lo) durante un periodo de 3 min, y se continuó la agi-
tación durante un periodo adicional de 10 min, durante
el cual la temperatura alcanzó un máximo de 68°C. La
5 solución II se enfrió hasta aproximadamente 30°C y se
dejó gotear en la solución I, con agitación, durante un
periodo de 3 min. La temperatura llegó a un pico de
65°C durante el periodo adicional de 15 min de agita-
ción. La solución III homogénea resultante, en el reac-
10 tor, se dejó enfriar hasta 35°C, tras lo cual se inyec-
tó con agitación una mezcla de 200 ml de agua y 67,0
ml de agua amoniacal al 28%, por debajo de la superfi-
cie, durante un periodo de 2,5 min, dando como resul-
tado una solución IV transparente. Con agitación conti-
15 nuada se añadió una mezcla de 50,0 g de alcohol n-bu-
tílico, 4,0 g de N-metil-2-pirrolidona, 200 ml de agua
y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficien-
te para proporcionar 45 p.p.m. La solución V transpa-
rente resultante tenía un nivel de sólidos de 29,0%,
20 como ácido ortoámico en solución, y 27,4% como pelí-
cula curada. La solución tenía una viscosidad de 175
cps, una tensión superficial de 36,8 dinas/cm y un pH
de 7,1, a 24,5°C.

Ejemplo 7

25 En el primero de los reactores del tipo men

5 cionado en el Ejemplo 4 se cargaron 132,2 g de N-formil-
milmorfolina, que tenía un contenido de agua por de-
bajo de 200 p.p.m. Se agitó el disolvente y se carga-
ron 132,2 g (0,667 moles) de 4,4'-diaminodifenil-meta-
no (pureza del 99%), teniendo como resultado una solu-
ción I transparente. En un segundo reactor similar, pro-
visto de una manta de calentamiento, se cargaron 429,4
g de N-formilmorfolina que tenía un contenido de agua
por debajo de 200 p.p.m. Se agitó el disolvente y se
10 calentó hasta una temperatura de 58°C, tras lo cual se
cargaron 107,3 g (0,333 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-
-benzofenonatetracarboxílico durante un periodo de 4 min,
con agitación, y se continuó la agitación durante un
periodo adicional de 15 min. Tras enfriar hasta 28°C,
15 la solución II de dianhidrido se hizo gotear en la
solución I en el primer reactor, con agitación, du-
rante un periodo de 7 min. Se continuó la agitación
durante un periodo de aproximadamente 15 min. La tem-
20 peratura máxima fué 74°C. La solución III transparen-
te resultante se tituló para determinar el ácido car-
boxílico, y se halló que el tanto por ciento de imi-
dización era 0,6%. Se dejó enfriar el contenido del
reactor hasta 32°C. Se añadieron al reactor 65,6 g
25 de una solución acuosa de isopropilamina al 60%, por

debajo de la superficie y con agitación, durante un periodo de 2,5 min, dando como resultado una solución IV transparente. Luego se cargaron en el reactor 42,0 g de una mezcla de 95% de alcohol n-butílico y 5% de N-formilmorfolina y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente, de manera que la solución V resultante tuviese 50 p.p.m. respecto al tensioactivo no iónico. La solución transparente tenía una viscosidad de 278 cps a 25°C, y un nivel de sólidos de 27,5% como ácido ortoámico y 26,1% como película curada. La solución se podía reducir con agua.

Los Ejemplos 8 a 10 representan la preparación de una serie de resinas del tipo $M(AM)_xAM$, donde $x = 1$, $x = 3$ y $x = 5$ respectivamente, M representa 4,4'-diaminodifenil-metano, y A representa bis-anhidro trimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo). En comparación, el Ejemplo 1 representa la resina en la que $x = 0$.

20 Ejemplo 8

En un reactor provisto de agitador, atmósfera de nitrógeno, lumbrera de entrada y una vaina de termómetro se cargaron 124,8 g de N-metil-2-pirrolidona que tenía un contenido de agua por debajo de 200

p.p.m. Se agitó el disolvente y se cargaron 24,8 g (0,125 moles) de 4,4'-diaminodifenil-metano (pureza del 99%) durante un periodo de aproximadamente 30 seg. Resultó una solución I transparente. Se añadió al reactor una solución de 40,2 g (0,0832 moles) de bis-anhidrótrimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo) (pureza del 99%) en 40,2 g de N-metil-2-pirrolidona, durante un periodo de aproximadamente 2 min, con agitación. Se continuó la agitación durante otros 10 min, dando como resultado una solución II homogénea transparente que tenía un nivel de sólidos de 28,3%, como ácido ortoámico. Se halló que el tanto por ciento de imidización era 0,4. Esto proporcionó una proporción molar de M3A \cong 3/2 y una estructura media de $M(AM)_xAM$ en la que X = 1. Se añadieron al contenido del reactor, por debajo de la superficie y con agitación, 11,4 ml de agua amoniacal al 28% durante un periodo de 2 min. La solución III resultante era transparente y se podía diluir con agua. Con agitación continuada se añadió una mezcla de 4,3 g de éter n-butílico de etilenglicol, 1,7 g de N-metil-2-pirrolidona, 26,0 g de agua, 13,2 g de alcohol n-butílico, y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para tener finalmente como resultado 45 p.p.m., teniendo como resultado una solución IV transparente que tenía un nivel de sólidos de 22,8% como

ácido ortoámico, y 21,7% como película curada (véase el Ejemplo 1). La solución tenía una viscosidad de 32 cps, una tensión superficial de 41,5 dinas/cm y un pH de 7,2, a 24°C.

5

Ejemplo 9

En el reactor del Ejemplo 8 se cargaron 120,7 g de N-metil-2-pirrolidona. Se agitó el disolvente y se cargaron 20,7 g (0,104 moles) de 4,4'-diaminodifenil-metano, durante un periodo de aproximadamente 30 seg. Resultó una solución I transparente. Se añadió al reactor una solución de 40,2 g (0,0832 moles) de bis-anhidrotrimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo) en 40,2 g de N-metil-2-pirrolidona, durante un periodo de aproximadamente 2 min, con agitación. Se continuó la agitación durante otros 10 min, dando como resultado una solución II homogénea transparente que tenía un nivel de sólidos de 27,4% como ácido ortoámico. Se halló que el tanto por ciento de imidización era 0,4%. Esto proporcionó una proporción molar de M/A $\approx 5/4$, y una estructura media de $H(AM)_X AM$, donde $X = 3$. Al contenido del reactor se añadieron, por debajo de la superficie y con agitación, 11,4 ml de agua amoniacal al 20% durante un periodo de 2 min. La solución III resultan-

10

15

20

25

te era transparente y se podía diluir con agua. Con
agitación continuada se añadió una mezcla de 4,3 g de
éter n-butílico de etilenglicol, 1,7 g de N-metil-2-
-pirrolidona, 26,0 g de agua, 13,2 g de alcohol n-butí
5 lico y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno sufi
ciente para tener finalmente como resultado 45 p.p.m.,
para dar como resultado una solución IV transparente
que tenía un nivel de sólidos de 22,0% como ácido ortoámi
co, y 21,0% como película curada. La solución tenía una
10 viscosidad de 30 cps, una tensión superficial de 40,5
dinas/cm y un pH de 7,0, a 24°C.

Ejemplo 10

15 En el reactor del Ejemplo 8 se cargaron 119,3
g de N-metil-2-pirrolidona. Se agitó el disolvente y se
cargaron 19,3 g (0,0975 moles) de 4,4'-diaminodifenil-
-metano, durante un periodo de aproximadamente 30 seg.
Resultó una solución I transparente. Se añadió al reac
20 tor una solución de 40,2 g (0,0832 moles) de bis-anhidro
trimelitato de 4,4'-(2-acetoxi-1,3-glicerilo) en 40,2 g
de N-metil-2-pirrolidona, durante un periodo de aproxi
madamente 2 min, con agitación. Se continuó la agitación
durante otros 10 min, dando como resultado una solución
25 II homogénea transparente que tenía un nivel de sólidos

de 27,2% como ácido ortoámico. Se halló que el tanto por ciento de imidización era 0,5%. Esto proporcionó una proporción molar de M/A \approx 7/6, y una estructura media de $M(AM)_xAM$ en la que $X = 5$. Se añadieron al contenido del reactor, por debajo de la superficie y con agitación, 11,4 ml de agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min. La solución III resultante era transparente y se podía diluir con agua. Con agitación continuada se añadió una mezcla de 4,3 g de éter n-butílico de etilén-glicol, 1,7 g de N-metil-2-pirrolidona, 26,0 g de agua, 13,2 g de alcohol n-butílico, y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para tener finalmente como resultado 45 p.p.m., dando como resultado una solución IV transparente que tenía un nivel de sólidos de 22,8% como ácido ortoámico, y 21,7% como película curada. La solución tenía una viscosidad de 30 cps, una tensión superficial de 40,7 dinas/cm y un pH de 7,0, a 24°C.

Los Ejemplos 11 a 13 representan la preparación de una serie de resinas del tipo $M(BM)_xBM$, donde $X = 1$, $X = 3$ y $X = 5$ respectivamente, M representa 4,4'-diaminodifenil-metano, y B representa dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico. En comparación, el Ejemplo 3 representa esta resina en la que $X = 0$, y el Ejemplo 23, más adelante, en la que X es mayor

que 20.

Ejemplo 11

5 En el reactor del Ejemplo 8 se cargaron 100,0
g de una solución al 50,0% en peso de 4,4'-diaminodife
nil-metano (0,242 moles) en N-metil-2-pirrolidona, dan
do como resultado una solución I. Se añadieron al reac
tor lentamente, durante un periodo de aproximadamente
10 2 min, con agitación, 471,0 g de una solución al 11,5%
en peso de dianhidrido 3,3',4,4'-benzo[fenonatetracarbo
xílico (0,168 moles) en N-metil-2-pirrolidona. Se con
tinuó la agitación durante otros 10 min, dando como
15 resultado una solución II homogénea transparente que
tenía un nivel de sólidos de 18,2% como ácido ortoámi
co. Se halló que el tanto por ciento de imidización
era 0,3%. Esto proporcionó una proporción molar de
 $M/B \cong 3/2$, y una estructura media de $M(BM)_x BM$ en la
que $X = 1$. Al contenido del reactor se añadieron, por
20 debajo de la superficie y con agitación, 23,1 ml de
agua amoniacal al 28% durante un periodo de 2 min. La
solución III resultante era transparente, y se podía
diluir con agua, y tenía un nivel de sólidos de 17,6%
como ácido ortoámico y 16,6% como película curada. La
25 solución tenía una viscosidad de 40 cps, una tensión

superficial de 45,1 dinas/cm y un pH de 8,2 a 24°C.

Ejemplo 12

5 En un reactor del Ejemplo 8 se cargaron 100,0
g de una solución al 50% en peso de 4,4'-diaminodifenil-
-metano (0,252 moles) en N-metilpirrolidona, dando como
resultado una solución I. Se añadieron lentamente al
reactor, durante un periodo de aproximadamente 2 min,
10 con agitación, 565,3 g de una solución al 11,5% en pe-
so de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxíli-
co (0,202 moles) en N-metil-2-pirrolidona. Se conti-
nuó la agitación durante otros 10 min, dando como re-
sultado una solución II homogénea transparente que
15 tenía un nivel de sólidos de 17,3% como ácido ortoámi-
co. Se halló que el tanto por ciento de imidización
era 0,5%. Esto proporcionó una proporción molar de
 $M/B \approx 5/4$, y una estructura media de $M(BM)_x BM$ en la
que $x = 3$. Al contenido del reactor se añadieron, por
20 debajo de la superficie y con agitación, 27,7 ml de
agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min.
La solución III resultante era transparente, y se po-
día diluir con agua y a un nivel de sólidos de 16,7%
como ácido ortoámico y 15,6% como película curada.
25 La solución tenía una viscosidad de 46 cps, una ten

sión superficial de 44,4 dinas/cm y un pH de 8,0, a 24°C.

Ejemplo 13

5

En el reactor del Ejemplo 8 se cargaron 100,0 g de una solución al 50,0% en peso de 4,4'-diaminodifenil-metano (0,252 moles) en N-metil-2-pirrolidona, dando como resultado una solución I. Se añadieron al reactor lentamente, durante un periodo de aproximadamente 2 min, con agitación, 605,6 g de una solución al 11,5% en peso de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico (0,213 moles) en N-metil-2-pirrolidona. Se continuó la agitación durante otros 10 min, dando como resultado una solución II homogénea transparente que tenía un nivel de sólidos de 16,9% como ácido ortoámico. Se halló que el tanto por ciento de imidización era 4%. Esto proporcionó una proporción molar de $M/B = 7/6$, y una estructura media de $M(BM)_x BM$ en la que $x \approx 5$. Al contenido del reactor se añadieron, por debajo de la superficie y con agitación, 29,7 ml de agua amoniacal al 28%, durante un periodo de 2 min. La solución III resultante era transparente, y se podía diluir con agua y a un nivel de sólidos de 16,3% como ácido ortoámico, y 15,2% como película curada.

La solución tenía una viscosidad de 40 cps, una tensión superficial de 44,5 dinas/cm y un pH de 8,0, a 24°C.

5

Ejemplo 14

En un reactor provisto de manta de calentamiento, rociador de nitrógeno, agitador y termómetro se cargaron 225,0 g (2,160 moles) de neopentilglicol. Se conectó el calor, y a aproximadamente 100°C tras haber licuado el neopentilglicol se añadieron 185,0 g de (0,963 moles) de anhídrido trimelítico, durante un periodo de aproximadamente 3 min. La mezcla se mantuvo a 100°C durante aproximadamente 10 min, con lo cual la mezcla fue transparente. Se elevó la temperatura a 170°C, y se añadieron 95,0 g (0,650 moles) de ácido adípico. El reactor se mantuvo a esta temperatura, con lecturas del índice de ácido cada hora. Tras aproximadamente 5 horas a esta temperatura, se obtuvo un índice de ácido de 56. El índice de ácido se determinó en acetona en vez de en la solución usual de benceno-etanol, ya que esta resina es insoluble en esta última. A este sistema de resina se añadió 8,3% del dimetiletanol-amino, preparada como solución en agua/alcohol t-butílico = 85/15, de

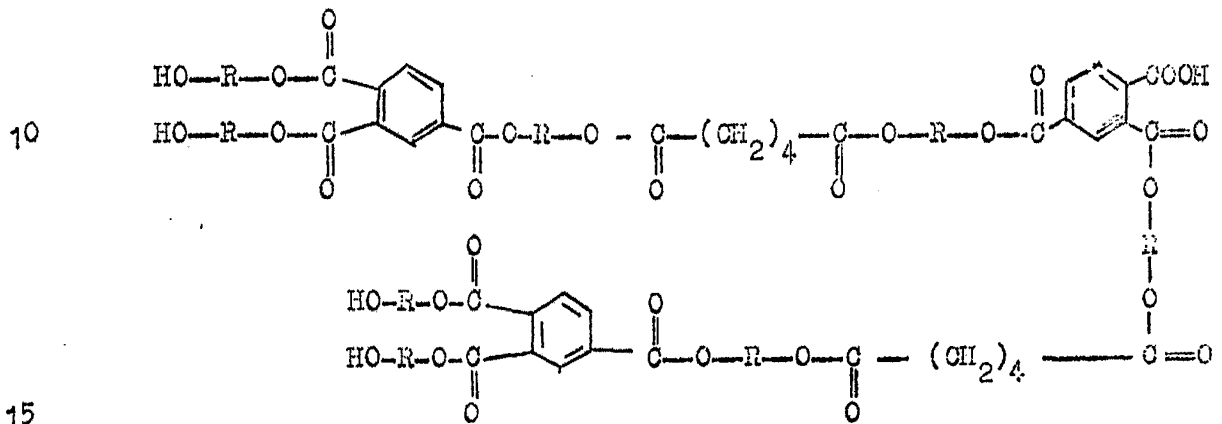
10

15

20

25

manera que el nivel de sólidos en la resina fué 33,6%.
 Resultó una solución ligeramente turbia que tenía un
 pH de 7,4 y una viscosidad de 3700 cps a 25°C. En es-
 ta forma, el polímero se podía reducir con agua. La
 estructura idealizada de este polímero, antes de la
 adición de amina, es como sigue:



donde R representa neopentilglicol.

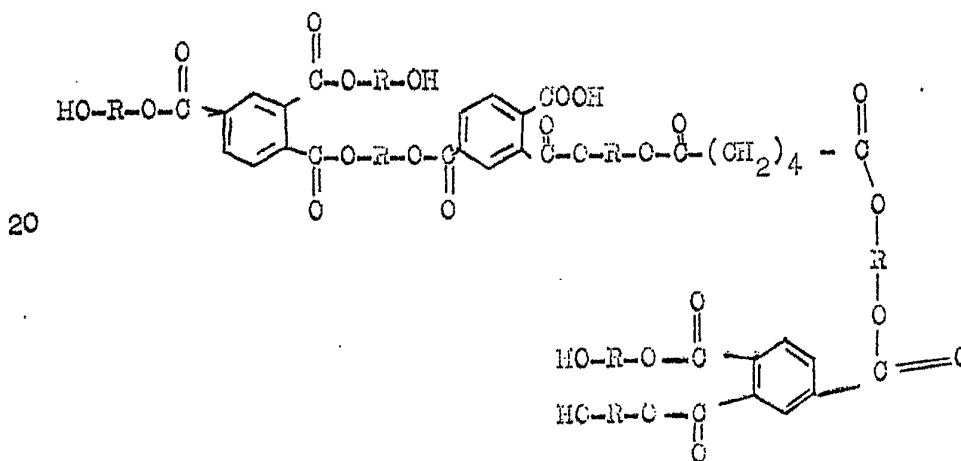
Ejemplo 15

20

En un reactor provisto de manta de calentamien-
 to, rociador de nitrógeno, agitador y termómetro se car-
 garon 245,0 g (3,219 moles) de propilenglicol, seguido
 por 255,0 g (1,327 moles) de anhídrido trimelítico y
 25 65,0 g (0,445 moles) de ácido adípico. La temperatura

se elevó hasta 172°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de ácido bajó a aproximadamente 56, lo que tuvo lugar en aproximadamente 6 horas. Dado que esta resina era insoluble en el disolvente usual, benceno-etanol, el índice de ácido se determinó en acetona.

El sistema de resina se enfrió y se hizo gotear en una solución agitada de aproximadamente 8,3% de dimetiletanol-amina en agua, de manera que la solución resultante tenía un nivel de sólidos de 34,2% y un pH de 7,6. Resultó una solución ligeramente turbia, con una viscosidad de 9400 cps a 25°C. En esta forma, el polímero se podía reducir con agua. La estructura idealizada de este polímero, antes de la adición de amina, es como sigue:



donde R representa propilén-glicol.

Ejemplo 16

Usando el reactor mencionado en el Ejemplo 15, se empleó la siguiente carga: 255,0 g (2,829 moles) de butilenglicol (1-3); 232,5 g (1,210 moles) de anhídrido trimelítico; y 60,0 g (0,410 moles) de ácido adípico. Usando un conjunto similar de condiciones de reacción, resultó tras un tiempo de procedimiento de 6 hrs a 172°C un índice de ácido de 55. El polímero se trató con una solución acuosa de dimetiletanolamina, de la misma manera que en el Ejemplo 15, dando como resultado una solución ligeramente turbia, que se podía reducir con agua, que tenía una viscosidad de 9000 cps a 25°C, a 33,9% de sólidos, y un pH de 7,4. La estructura idealizada es similar a la que se muestra en el Ejemplo 15, representando R butilenglicol.

Ejemplo 17

Usando el reactor mencionado en el Ejemplo 15, se empleó la siguiente carga: 275,0 g (2,640 moles) de neopentilglicol se cargaron y calentaron hasta 172°C; con agitación, se añadieron 217,5 g (1,132 moles) de anhídrido trimelítico, y se mantuvo la tem

peratura durante 12 min, dando como resultado una solución transparente; manteniendo la temperatura a 171°C se añadieron 55,0 g (0,376 moles) de ácido adípico. El contenido del reactor se mantuvo durante aproximadamente 6 horas a 172°C, hasta que se obtuvo un índice de ácido de 55. La solución de polímero se enfrió y trató con una solución acuosa de amoníaco, de manera que la solución resultante, con 34,2% de sólidos, tenía un pH de 7,4. El sistema, que se podía reducir con agua, tenía una viscosidad de 3100 cps a 25°C. La estructura idealizada es similar a la que se muestra en el Ejemplo 15, representando el neopentilglicol.

Ejemplo 16

En un reactor provisto de manta de calentamiento, rociador de nitrógeno, agitador y termómetro se cargaron 166,1 g (1,000 mol) de ácido tereftálico, seguido por 96,0 g (0,500 moles) de anhídrido trimelítico y 318,4 g (3,000 moles) de dietilenglicol. La temperatura se aumentó hasta 200°C y se mantuvo durante aproximadamente 2½ horas. Resultó una solución transparente. Luego se añadieron a la solución caliente 96,0 g (0,500 moles) adicionales de anhídrido trimelítico, manteniendo el calentamiento y la agitación hasta que

se alcanzó un índice de ácido de aproximadamente 50. El sistema con 100% de sólidos se trató a aproximadamente 60-80°C, con agua caliente que contenía la metildietanolamina suficiente para dar como resultado una solución con 34% de sólidos que tenía un pH de 7,2, y una viscosidad de 1315 cps a 25°C. La solución de polímero resultante se podía reducir con agua, y se observó que era estable durante periodos de tiempo mayores de tres meses.

5

Ejemplo 19

Se cargaron en el reactor descrito en el Ejemplo 18, 384,2 g (2,000 moles) de anhídrido trimelítico (ATM) y 319,4 g (3,000 moles) de dietilenglicol. Se aumentó la temperatura hasta 195°C y se mantuvo durante aproximadamente 3½ horas, dando como resultado una solución transparente de polímero fundido que tenía un índice de ácido de aproximadamente 53. Tras tratamiento con metildietanol-amina y agua hasta 34% de sólidos, la solución de polímero era ligeramente turbia y tenía un pH de 7,4, y una viscosidad de 70 cps a 25°C. La solución de polímero resultante se podía reducir con agua y era estable durante periodos de tiempo mayores de tres meses.

15

20

17.9.75.

Ejemplo 20

En un reactor provisto de manta de calentamiento, rociador de nitrógeno, agitador y termómetro se cargaron 222,8 g (2,140 moles) de neopentilglicol. La temperatura se elevó a 173°C. Al glicol fundido, bajo nitrógeno, con agitación y con la temperatura controlada a 173°C, se añadieron 130,6 g (0,500 moles) de isocianurato de tris(2-hidroxietilo). Luego se cargaron en el reactor 217,5 g (1,132 moles) de anhídrido trimelítico, y se mantuvo la temperatura durante aproximadamente 15 min, dando como resultado una solución transparente a la que se añadieron 55,0 g (0,376 moles) de ácido adípico. El contenido del reactor se mantuvo a 173°C durante aproximadamente 6,5 horas, hasta que se obtuvo un índice de ácido de 58. Luego se trató la solución de polímero con una solución acuosa de dimetiletanol-amina. La solución resultante, ligeramente turbia, que se podía reducir con agua, tenía un nivel de sólidos de 34,5%, un pH de 7,8, y una viscosidad de 5900 cps, a 25°C.

Ejemplo 21

En un reactor provisto de manta de calenta-

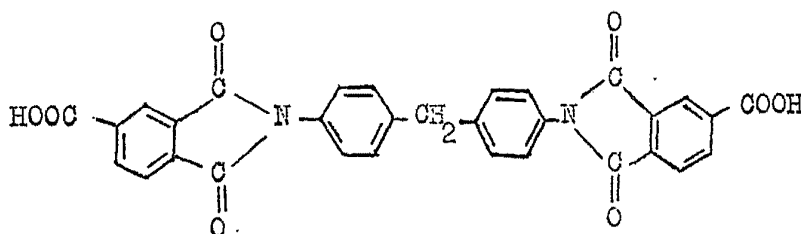
miento, rociador de nitrógeno, agitador y termómetro se cargaron 245,0 g (3,219 moles) de propilenglicol, seguido por 255,0 g (1,327 moles) de anhídrido trimelítico y 73,9 g (0,445 moles) de ácido isoftálico. Se elevó la temperatura hasta 170°C y se mantuvo durante un total de aproximadamente 6,5 horas, dando como resultado una resina transparente que tenía un índice de ácido de 62, formando el sistema I de poliéster. El sistema I de resina se enfrió y se hizo gotear en una solución agitada de aproximadamente 8,3% de dioxetiletanol-amina en agua, de manera que la solución resultante tenía un nivel de sólidos de 33,6%, y un pH de 7,8. La solución ligeramente turbia tenía una viscosidad de 3700 cps a 25°C. En esta forma, el polímero se podía reducir con agua. La estructura idealizada de este polímero es aproximadamente como se muestra en el Ejemplo 15, difiriendo en que el grupo $(\text{CH}_2)_4$ alifático estaría reemplazado por el grupo (C_6H_4) aromático.

Ejemplo 22

Se repitió la síntesis del Ejemplo 21, excepto en que en vez de usar 0,445 moles de ácido isoftálico se añadió una mezcla de 43,8 g (0,300 moles) de áci

do isoftálico y 84,4 g (0,145 moles) del producto de reacción de 2 moles de anhídrido trimelítico y un mol de 4,4'-metilendianilina, que tiene la estructura:

5



10

y un peso molecular calculado de 582,4. Se elevó la temperatura hasta 174°C y se mantuvo durante aproximadamente 7,5 horas, dando como resultado un polímero que tenía un índice de ácido de 66. El sistema de resina se enfrió y se hizo gotear en una solución agitada de aproximadamente 8,3% de dimetiletanolamina en agua, de manera que la solución resultante tenía un nivel de sólidos de 34,2% y un pH de 7,4. La solución ligeramente turbia tenía una viscosidad de 7400 cps a 25°C. En esta forma, el polímero se podía reducir con agua.

15

20

Es muy evidente que el número de poliésteres útiles que se pueden reducir con agua es sustancialmente ilimitado. El fin de esta presentación no es mostrar cuantas clases de poliésteres se pueden preparar, sino mostrar el inesperado hallazgo de que

25

se ha identificado una amina de ácido ortoámico, formada de imida, que es totalmente compatible con poliésteres solubles en agua. Las poliamidas de alto peso molecular están bien establecidas, y también es bien sabido que son costosas. La combinación de ácidos de poliamida de alto peso molecular, solubles en agua, con poliésteres solubles en agua, era fútil, como se pone en evidencia en el Ejemplo 23. Sin embargo, se halló inesperadamente que la combinación con una diamina de ácido ortoámico, preparada según los Ejemplos 1-13, daba como resultado soluciones compatibles y sistemas de resina curada térmicamente muy estables, que tenían, sorprendentemente, buenas propiedades eléctricas.

Ejemplo 23

Un mezclador Regal provisto de enfriamiento en la camisa fué barrido con nitrógeno seco, punto de rocío -65°C , y cargado con 3760 g de N-metil-2-pirrolidona seca ($<0,01\%$ de agua), seguida por 360 g (1,818 moles) de p,p'-metilendianilina (pureza de $>99,7\%$). Tras agitar durante aproximadamente un minuto se añaden 293 g (0,909 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico (pureza de

>99,5%), con agitación, durante un periodo de 5 minutos, y se continúa la agitación durante 15 minutos. La temperatura máxima durante este periodo fue 35°C. Se redujo la temperatura a 25°C y se añadieron gota a gota 299 g (0,927 moles) de dianhidrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, durante un periodo de 15 min, con agitación, y controlando la elevación de temperatura por efecto exotérmico a un máximo de 40°C. La solución resultante de poliácido ortoámico era transparente y tenía un contenido de sólidos de 20,2%. El contenido de ácido carboxílico se determinó por titulación con hidróxido de t-butilamonio en piridina, hasta punto final con azul de timol, y se calculó que el tanto por ciento de imidización era $0,6 \pm 0,5\%$, o esencialmente una cantidad despreciable. La viscosidad inherente se determinó en N-metil-2-pirrolidona a 37,8°C, y se halló que era 0,60 dl/g a $C = 0,500$ g/dl. La viscosidad cinemática del sistema era 2400 cps a 40°C.

Se añadió al reactor continuamente, gota a gota y con agitación, durante un periodo de 15 min, una solución de 3,6 g (0,018 moles) de p,p'-metilendianilina en 100 g de N-metil-2-pirrolidona, y se continuó la mezcla bajo nitrógeno y con enfriamiento, y manteniendo la temperatura a aproximadamente 40°C. Tras 45 min adicionales de mezcla, se halló que la viscosi

dad cinemática era 4700 cps a 40°C, y la viscosidad inherente era 0,82 dl/g. Tras formación del polímero se añadieron al mezclador Regal 200 g de hidróxido amónico conc., mezclando. Esto fué seguido por adición de 600 g de agua destilada, y se agitó el sistema durante aproximadamente 30 min, dando como resultado una solución de polímero transparente, a base de agua. El sistema del polímero se trató con un agente de control de flujo, añadiendo 0,6% del peso total del sistema, de un aducto no iónico usual de nonilfenol y óxido de etileno. El producto resultante era una solución transparente que tenía un contenido de sólidos de 17,2% y una viscosidad de 480 cps a 23,8°C. La solución se empleó para revestir hilo de cobre en una torre usual de esmaltar hilo. Se halló que el revestimiento formado resultante, de 0,08 mm, pasaba el ensayo de 25% de alargamiento más flexibilidad a 1X.

Ejemplo 24

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 120,0 g del poliéster preparado en el Ejemplo 14, a 33,6% de sólidos. Durante un periodo de 2,0 min se añadieron al contenido del reactor 30,0 g de

la solución acuosa de polímero de poli(ácido ortoámico) con 17,2% de sólidos, preparada en el Ejemplo 23. Se hizo funcionar el agitador durante un periodo adicional de 15 min. Esto dió como resultado una proporción entre poliéster y resina de polímero de poli(ácido ortoámico) de aproximadamente 9/1. Por reposo tuvo lugar una separación de fases, dando como resultado una capa rica en polímero de poli(ácido ortoámico), en la parte superior, y una capa rica en poliéster en el fondo, lo que indica incompatibilidad de la mezcla de polímeros.

Ejemplos 25 - 32

De manera similar a la del Ejemplo 24, se intentó una serie de mezclas de solución de polímero usando 120,0 g de cada uno de los poliésteres preparados en los Ejemplos 15-22, con 30,0 g de las soluciones acuosas de polímero de poli(ácido ortoámico) con 17,2% de sólidos preparadas en el Ejemplo 23, como sigue:

Ejemplo 25 120,0 g de poliéster del Ejemplo 15 +
 30,0 g de solución de polímero
 del Ejemplo 23.

Ejemplo 26 120,0 g de poliéster del Ejemplo 16 +
 30,0 g de solución de polímero
 del Ejemplo 23.

- 5
- Ejemplo 27 120,0 g de poliéster del Ejemplo 17 +
30,0 g de solución de polímero
del Ejemplo 23.
- Ejemplo 28 120,0 g de poliéster del Ejemplo 18 +
30,0 g de solución de polímero
del Ejemplo 23.
- Ejemplo 29 120,0 g de poliéster del Ejemplo 19 +
30,0 g de solución de polímero
del Ejemplo 23.
- Ejemplo 30 120,0 g de poliéster del Ejemplo 20 +
30,0 g de solución de polímero
del Ejemplo 23.
- 10
- Ejemplo 31 120,0 g de poliéster del Ejemplo 21 +
30,0 g de solución de polímero
del Ejemplo 23.
- Ejemplo 32 120,0 g de poliéster del Ejemplo 22 +
30,0 g de solución de polímero del
Ejemplo 23.

15

En cada caso el poliéster rechazó al polímero de poli(ácido ortoámico), dando como resultado, en cada caso, una separación de fases con formación de una capa rica en polímero de poli(ácido ortoámico) y una capa rica en poliéster.

20

Ejemplo 33

25

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 90,0 g de solución acuosa, con 33,6% de sólidos, de un poliéster según se preparó en el Ejemplo 21. Durante un periodo de 2,0 min, se añadieron al contenido del reactor 60,0 g de una solución acuosa de polí-

mero de poli(ácido ortoámico), según se preparó en el
Ejemplo 23, con 17,2% de sólidos. Se hizo funcionar
el agitador durante un periodo adicional de 15 min.
Esto dió como resultado una proporción entre poliéster
5 y resina de polímero de poli(ácido ortoámico) de aproxi-
madamente 75/25. Por reposo tuvo lugar una separación
de fases, dando como resultado una capa rica en polí-
mero de poli(ácido ortoámico), en la parte superior, y
una capa rica en poliéster en el fondo, lo que indi-
ca incompatibilidad de la mezcla de polímeros.
10

Ejemplo 34

En un reactor provisto de un agitador se
15 cargaron 135,0 g de la solución de poliéster con 33,6%
de sólidos según se preparó en el Ejemplo 21. Duran-
te un periodo de 2,0 min se añadieron al contenido
del reactor 15,0 g de la solución de polímero de po-
li(ácido ortoámico) según se preparó en el Ejemplo 23,
20 con 17,2% de sólidos. Se hizo funcionar el agitador
durante un periodo adicional de 15 min. Esto dió como
resultado una proporción entre poliéster y resina de
polímero de poli(ácido ortoámico) de aproximadamente
95/5. Por reposo tuvo lugar una separación de fases,
25 dando como resultado unas regiones ricas en poliéster

y en resina de polímero de poli(ácido ortoámico), lo que indica que la tolerancia del polímero de poliéster para el polímero de poli(ácido ortoámico) está aparentemente bien por debajo de 5%.

5

Ejemplo 35

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g de una solución acuosa de un poliéster con 33,6% de sólidos, preparada según el Ejemplo 21, seguida por 18,8 g de la solución acuosa de ácido ortoámico preparada por el método descrito en el Ejemplo 1, con 36,0% de sólidos (como película curada). Se continuó la agitación durante un periodo de 15 min. La proporción en peso de resina curada entre poliéster y diamina de ácido ortoámico era aproximadamente 9 a 1. En acusado contraste con el resultado obtenido en el Ejemplo 24, resultó una solución transparente, sin evidencia de separación de fases. Se añadieron al reactor, con agitación, 10,0 g de una mezcla de 9,5 g de alcohol n-butílico y 0,5 g de N-metil-2-pirrolidona, que contenía la cantidad suficiente de aducto de nonilfenol y óxido de etileno, de manera que el sistema resultante tenía aproximadamente 60 p.p.m. del último componente. La solución acuosa transparente resultante de la mezcla de polímeros tenía un nivel de sólidos

10

15

20.

25

dos de 32,2%, una tensión superficial de 36,5 dinas/cm, un pH de 7,5 y una viscosidad de 347 cps, a 24°C. El disolvente de este sistema es más del 80% de agua. Aproximadamente 0,5 g de la solución se pusieron en un plato de aluminio de aproximadamente 5,5 cm de diámetro. La solución fluyó uniformemente. Se puso la muestra en un horno de aire forzado, fijado a 150°C, durante 15 min, y luego se sacó y se examinó. Se halló que era una película transparente homogénea, exenta de cualquier separación de fases. Se continuó el curado durante 90 min a 220°C, seguido por 20 min a 250°C. Resultó una película transparente resistente, de 0,008-0,025 mm, que presentaba excelente adhesión a y flexibilidad sobre el substrato de aluminio. Otra porción de la solución se puso sobre un substrato de cobre, y otra sobre un substrato de hierro, y se empleó una rasqueta para formar películas húmedas uniformes. Se empleó una pauta de curado similar, y se halló que las películas resultantes, de 0,005-0,013 mm, eran transparentes, resistentes, y presentaban una adhesión excelente a los substratos, como se pone en evidencia por no haber separación en la interfase tras considerables flexiones.

La solución con 32,2% de sólidos se empleó para revestir hilos de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de

esmalte de hilo, concretamente con abertura de 1,092, 1,118, 1,118, 1,143, 1,143 y 1,168 mm de diámetro. Cada una de las películas de esmalte formadas húmedas se curó con ayuda de hornos de aire forzado, antes de aplicar la siguiente capa de película húmeda. Las películas resultantes eran lisas y concéntricas. La acumulación de película fue de 0,071 a 0,076 mm sobre el diámetro. Se ha presentado antes una descripción de los métodos de ensayo mecánicos, químicos, eléctricos y térmicos. Las propiedades mecánicas de la película incluían: flexibilidad de 25% y 1X sobre cobre y de 15% y 1X sobre aluminio; rascado repetido de 15-25 pasadas; resistencia al rascado unidireccional de 1020 g; pasó el alargamiento brusco. Las propiedades químicas de la película incluían: pasó el ensayo de resistencia a disolventes 70/30 y 50/50. Las propiedades eléctricas de la película incluían: resistencia mayor que 2000 v/0,0254 mm en ensayo en par torcido. Las propiedades térmicas de la película incluían: temperatura de paso (véase tabla siguiente); choque térmico a 155°C pasado a 2X-3X; envejecimiento térmico a 175°C pasado a 3X.

El anterior hilo revestido de seis pasadas fue recubierto con un esmalte usual de nylon para hilo, concretamente una solución de 15% de nylon 6,6 di

5
suelto en disolvente de ácido cresílico/hidrocarburo
70/30. Esto se efectuó con una abertura de 1,194 mm
de diámetro para la séptima pasada. La película de ny-
lon formada húmeda se curó con ayuda de hornos con
aire forzado. La película compuesta resultante era
lisa. Se halló una ligera mejora en el ensayo de cho-
que térmico, concretamente 11-2X; se halló que las de-
más propiedades antes citadas estaban esencialmente
sin cambiar.

10

Ejemplos 36 - 42

15
A una serie de soluciones de mezcla de po-
límeros, preparadas por el procedimiento descrito en
el Ejemplo 35, con 32,2% de sólidos en peso, se aña-
dieron compuestos organometálicos conocidos por ser
aceleradores utilizados en el curado de ciertos po-
liésteres. Los catalizadores empleados y sus concen-
traciones son como sigue (en cada caso, los valores
20 de tanto por ciento se expresan como tanto por cien-
to de organometálico sobre el peso de los sólidos de
la resina):

25
Ejemplo 36 0,5% de titanato de tetraocti-
 lenglicol (Tyzor OG)
Ejemplo 37 1,0% de titanato de tetraocti-
 lenglicol (Tyzor OG)

Ejemplo 38	1,5% de titanato de trietano lamina (Tyzor TE)
Ejemplo 39	1,0% de titanato de trietano lamina (Tyzor TE)
Ejemplo 40	2,0% de titanato de trietano lamina (Tyzor TE)
Ejemplo 41	0,5% de sal amónica de lacta to de titanio (Tyzor LA)
Ejemplo 42	2,0% de sal amónica de lacta to de titanio (Tyzor LA)

5

10

15

20

25

Estos quelatos de titanio están disponibles comercialmente de E.I. DuPont de Nemours & Co., como sigue: Tyzor CG a 100% de sólidos; Tyzor TE como 80% de sólidos en isopropanol; Tyzor LA como 50% de sólidos en agua. En cada caso, el acelerador era compatible, formando soluciones transparentes estables con la solución de mezcla de polímeros del Ejemplo 35. Para evaluar el efecto de la aceleración del curado, se efectuó un ensayo de paso sobre películas curadas empleando una pauta normalizada de curado. El ensayo de paso implicaba la formación de una película de 0,076 mm sobre un substrato de aluminio, al que luego se daba forma sobre un hilo de cobre desnudo, y sobre el que se cruzaba luego un hilo de cobre desnudo, perpendicular al substrato revestido. Se puso un peso de 1000 g en el punto de cruce, y la unidad se puso en un horno con aire forzado. El horno estaba provisto de ter

mopares, y se usó un aumento de temperatura de 3°/min. Con ayuda de un registrador de puntos múltiples se registró automáticamente la temperatura de paso, como aquel punto en el que la película curada estaba cortada y no ofrecía resistencia al flujo de corriente. En cada caso, la película curada se preparó pesando 0,8 g en un plato de aluminio de 5,5 cm de diámetro, y luego se sometió a una pauta de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 5 min a 255°C. Resultaron películas transparentes, resistentes, que presentaban una adhesión excelente al aluminio. Los resultados del ensayo de paso se presentan en la tabla siguiente:

	<u>Muestra</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Paso</u>
15	Ejemplo 36	Tyzor OG - 0,5%	204
	Ejemplo 37	Tyzor OG - 1,0%	220
	Ejemplo 38	Tyzor TE - 0,5%	224
	Ejemplo 39	Tyzor TE - 1,0%	253
	Ejemplo 40	Tyzor TE - 2,0%	270+
20	Ejemplo 41	Tyzor LA - 0,5%	222
	Ejemplo 42	Tyzor LA - 2,0%	270+
	Ejemplo 43	Sin catalizador	184 (258 [≠])

[≠] Se consiguió un paso de 258 cuando el tiempo a 255°C, de la pauta de curado, se extendió de 5 min a 50 min.

25 La solución con 32,2% de sólidos del Ejemplo

39, que contenía 1,0% de titanato de trietanolamina (Tyzor TE) basado en el peso de la resina, se empleó para revestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, y hornos con aire forzado para curar, como se describe en el Ejemplo 35. Se halló que las películas resultantes eran lisas y concéntricas, con una acumulación de 0,071 a 0,076 mm de película sobre el diámetro. Las propiedades de la película se incluían: 25% y flexibilidad a 1X sobre cobre; 15% y flexibilidad a 1X sobre aluminio; raspado repetido, 18-28 pasadas; resistencia química al ensayo con disolvente 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor de 2000 v/0,0254 mm; 2X-3X en choque térmico a 155°C; 3X en envejecimiento térmico a 175°C.

De los anteriores resultados de los Ejemplos 36 a 42, en comparación con los resultados del Ejemplo 35, era evidente que los aceleradores de quelato de titanio ofrecen una aceleración deseable del curado de revestimientos aplicados a partir de las mezclas de solución acuosa de poliéster y diamina de ácido ortoámico, sin degradación de las propiedades de la película, y con un aumento de la temperatura de paso.

Ejemplo 43

En un reactor provisto de panta de calentamiento y un agitador, y que contenía 60,5 g del sistema I de resina de poliéster del Ejemplo 21, a 60°C, se hicieron gotear durante un periodo de 5 min 14,1 g de la solución III de diamina de ácido ortoámico del Ejemplo 1, con 50% de sólidos como ácido ortoámico, en N-metil-2-pirrolidona, con la temperatura del reactor controlada a 60°C y con agitación. Se mantuvo la temperatura a 50°C con agitación continuada durante un periodo adicional de 10 min. Resultó una solución de mezcla de polímeros transparente, a un nivel de sólidos del 90% en peso, en N-metil-2-pirrolidona (I). Luego se añadió al reactor, con agitación, continuamente durante un periodo de 3 min, una mezcla de 9,92 g de dimetiletanol-amina, 0,72 g de dimetilamina 111,7 g de agua, 0,7 g de N-metil-2-pirrolidona, 10,9 g de alcohol n-butílico, 0,41 g de éter n-butílico de etilenglicol, y el aducto de nonilfenol y óxido de etileno no suficiente para que el sistema resultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este último componente. Resultó una solución transparente, sin evidencia de separación de fases. Las propiedades de la solución de esta mezcla de polímeros eran como sigue: nivel de

sólidos, 32,1%; tensión superficial, 36,7 dinas/cm; pH 7,6; viscosidad 387 cps a 24°C. El sistema disolvente tiene más del 80% de agua. Estas propiedades de la solución no son muy diferentes de las que se hallan para el Ejemplo 35. Las propiedades de transparencia, resistencia, flexibilidad y adhesión de las películas formadas de manera idéntica a los métodos citados en el Ejemplo 35 fueron esencialmente como las halladas para el método alternativo de preparación de mezcla de polímeros ilustrado en el Ejemplo 35. En esencia, se puede obtener un resultado similar independientemente de que la operación de mezcla del polímero se efectúe antes o después de la conversión de los polímeros separados en polielectrolitos solubles en agua. Los estudios adicionales indican que la operación normal de dar cuerpo por calor a un sistema de resina-disolvente, para proporcionar una relación sólidos-viscosidad preferida, se efectúa mejor sobre la mezcla de resina, antes de que las resinas se hayan convertido a la forma de polielectrolito soluble en agua.

Ejemplo 44

A una solución de mezcla de polímeros preparada como se describe en el Ejemplo 43, a un nivel de

sólidos de 32,1%, se añadió 1,0% de titanato de trietanolamina, basado en el peso de los sólidos de la resina. Resultó una solución estable transparente a aproximadamente 32,1% de sólidos, con propiedades de la solución similares a las citadas en el Ejemplo 43. Se pusieron aproximadamente 0,8 g de la solución en un plato de aluminio de 5,5 cm de diámetro. La muestra salió fluyendo uniformemente, y se curó usando un curado por etapas de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C, y 5 min a 255°C. Resultó una película transparente, flexible y resistente que presentaba una adhesión excelente al aluminio. Una tira de aluminio revestido que contenía 0,076 mm de la película así curada fué ensayada frente a una película preparada análogamente al Ejemplo 43, en el aparato de paso descrito en los Ejemplos 36-42, y se halló que tenía un paso de 256°C, en comparación con un paso de 187°C observado en el Ejemplo 43. Este ejemplo ilustra, como se halló en los Ejemplos 36-42, que los quelatos de titanio ofrecen una aceleración deseable del curado de la mezcla de soluciones acuosas de poliéster-diamina de ácido ortoámico.

Ejemplo 45

A 74,6 g de la solución de mezcla de polímero

ros preparada según la solución I del Ejemplo 43, a
aproximadamente 90% de sólidos en peso, en N-metil-
-2-pirrolidona, se añadió 1% de quelato de titanio y
trietanolamina, basada en el peso de los sólidos de
5 la resina, con la solución de mezcla de polímeros a
aproximadamente 55°C, con agitación, y continuando
la agitación durante aproximadamente 10 min tras la
adición. Luego se añadió al reactor, con agitación,
continuamente durante un periodo de 3 min, una mez
10 cla de 9,92 g de dimetiletanolamina, 0,72 g de dime-
tilamina, 111,7 g de agua, 0,7 g de N-metil-2-pirrol-
idona, 10,9 g de alcohol n-butílico, 0,41 g de éter n-
-butílico de etilenglicol, y el aducto de nonilfenol
y óxido de etileno suficiente para que el sistema re
15 sultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este
último componente. Resultó una solución estable trans-
parente a 32,1% de sólidos, con propiedades de la so-
lución similares a las citadas en los Ejemplos 43 y
44. Se pusieron aproximadamente 0,8 g de la solución
20 en un plato de aluminio de 5,5 cm de diámetro. La mues-
tra salió fluyendo uniformemente, y se curó usando un
curado por etapas de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y
5 min a 255°C. Resultó una película transparente, flexi-
ble y resistente que presentaba una adhesión excelente
25 al sustrato de aluminio. Una tira de aluminio revesti-

do que contenía 0,076 mm de la película así curada
fué ensayada en el aparato de paso descrito en los
Ejemplos 36-42, y se halló que tenía un paso de 264^oC.
Como se halló en los Ejemplos 36-42, los quelatos de
5 titanio ofrecen una aceleración deseable del curado
de mezclas de solución acuosa de poliéster y diamina
de ácido ortoámico, y además se pueden obtener resul-
tados similares independientemente de que la opera-
ción de mezclar los polímeros se efectúe antes o des-
10 pués de la conversión de los polímeros separados en
polielectrolitos solubles en agua. Estudios adiona-
les indican que la operación normal de dar cuerpo por
calor a un sistema de resina-disolvente, para propor-
cionar una relación sólidos-viscosidad preferida, se
15 efectúa mejor sobre la mezcla de resina con acelera-
dor incluido, antes de que las resinas se hayan con-
vertido a la forma de polielectrolito soluble en agua.

Ejemplos 46-53

20 De manera similar a la descrita en el Ejem-
plo 35, se preparó una serie de mezclas de solución
9/1, de éster/diamina de ácido ortoámico, usando 180,0
g de cada uno de los poliésteres preparados según se
25 describe en los Ejemplos 14-22, a niveles de sólidos

comprendidos entre 33,9 y 34,6%, y 18,8 g de la diamina de ácido ortoamico preparada como se describe en el Ejemplo 1, a 36,0% de sólidos (como película cura-da), como sigue:

- 5 Ejemplo 46 180,0 g de poliéster del Ejemplo 14 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- Ejemplo 47 180,0 g de poliéster del Ejemplo 15 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- Ejemplo 48 180,0 g de poliéster del Ejemplo 16 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- 10 Ejemplo 49 180,0 g de poliéster del Ejemplo 17 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- Ejemplo 50 180,0 g de poliéster del Ejemplo 18 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- 15 Ejemplo 51 180,0 g de poliéster del Ejemplo 19 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- Ejemplo 52 180,0 g de poliéster del Ejemplo 20 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- Ejemplo 53 180,0 g de poliéster del Ejemplo 22 + 18,8 g de diamina de ácido ortoamico del Ejemplo 1
- 20

En cada caso, el poliéster era compatible con la diamina de ácido ortoamico, a diferencia de los resultados hallados en los Ejemplos 24-34. En cada caso, la mezcla se trató con una mezcla de alcohol n-butílico, N-metil-2-pirrolidona, y el agente humectante no iónico

25

según se describe en el Ejemplo 35. Las soluciones transparentes resultantes de las mezclas de polímeros tenían un nivel de sólidos comprendido entre 32 y 34%, una viscosidad comprendida entre 260-480 cps, un intervalo de pH de 7,4-7,8, una tensión superficial comprendida entre 36,4-37,5 dinas/cm, y un disolvente al nivel de 80,0% en peso de agua. Aproximadamente 0,5 g de cada solución se pusieron en un plato de aluminio de aproximadamente 5,5 cm de diámetro. Las soluciones salieron fluyendo uniformemente. Las muestras se pusieron en un horno con aire forzado, fijado a 150°C, durante 15 min, y luego se sacaron y se examinaron. Se halló que todas las películas eran homogéneas, transparentes, y estaban exentas de cualquier separación de fases. El curado se continuó durante 90 min a 220°C, seguido por 20 min a 250°C. Resultaron películas transparentes y resistentes, de 0,008-0,025 mm, que presentaban excelente adhesión a y flexibilidad sobre el substrato de aluminio, en cada caso. Otra porción de cada solución se puso sobre un substrato de cobre, y otra sobre un substrato de hierro, y se empleó una rasqueta para formar películas húmedas uniformes. Se empleó una pauta de curado similar, y se halló que las películas resultantes, de 0,005-0,013 mm, eran transparentes, resistentes, y presentaban una adhesión excelente.

te al substrato, como se puso en evidencia por no haber separación en la interfase tras considerable flexión en cada caso.

5

Ejemplos 54-56

De manera similar a la empleada en el Ejemplo 35, se intentó una serie de mezclas de soluciones acuosas de polímeros usando 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con 33,6 por ciento de sólidos, preparada según se describe en el Ejemplo 21, y una cierta cantidad de cada una de las soluciones acuosas de diamina de ácido ortoámico preparadas como se describe en los Ejemplos 2-5, de manera que la proporción entre poliéster y diamina de ácido ortoámico era 9/1 en peso, como sigue:

10

15

20

25

Ejemplo 54 180,0 g de solución de poliéster del Ejemplo 21 + 18,8 g de solución de diamina-diacido-diamina del Ejemplo 2

Ejemplo 55 180,0 g de solución de poliéster del Ejemplo 21 + 27,8 g de solución de diamina-diacido-diamina del Ejemplo 4

Ejemplo 56 180,0 g de solución de poliéster del Ejemplo 21 + 25,2 g de solución de diamina-diacido-diamina del Ejemplo 5

En acusado contraste con los resultados de los Ejemplos 28-34, en los que se obtuvo una separación de fases, con una capa rica en polímero de poli(ácido ortoámico) y una

5 capa rica en polímero de poliéster, en cada uno de los Ejemplos 54-56 se obtuvieron soluciones transparentes. Al aplicar una pauta de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C, y 20 min a 250°C a aproximadamente 0,5 g de película formada húmeda, resultaron películas homogéneas, transparentes y resistentes, de 0,008-0,025 mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad sobre sustratos de aluminio, hierro y cobre.

10

Ejemplo 57

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g de un poliéster con 33,6% de sólidos, preparado como se describe en el Ejemplo 21, seguidos por 26,3 g de la diamina de ácido ortoámico preparada como se describe en el Ejemplo 3, a 25,6% de sólidos (como la imida). Se continuó la agitación durante un periodo de 15 min. La proporción entre poliéster y diamina de ácido ortoámico en la resina era aproximadamente 9/1. En acusado contraste con el resultado del Ejemplo 24, resultó una solución transparente sin evidencia de separación de fases. Se añadieron al reactor, con agitación, 10,0 g de una mezcla de 9,5 g de alcohol n-butílico y 0,5 g de N-metil-2-pirrolidona, que contenían una cantidad de aducto de nonilfenol

15
20
25

y óxido de etileno suficiente para que el sistema resultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este último componente. La solución transparente muy acuosa resultante, de la mezcla de polímeros, tenía un nivel de sólidos de 30,1%, una tensión superficial de 36,2 dinas/cm, un pH de 7,3, y una viscosidad de 323 cps a 24°C. El disolvente de este sistema era más de 77% agua. Se pusieron aproximadamente 0,5 g de la solución en un plato de aluminio de aproximadamente 5,5 cm de diámetro. La solución salió fluyendo uniformemente. Se dió a la muestra una pauta de curado de 150°C durante 15 min, 90 min a 220°C y 20 min a 250°C. Resultó una película transparente resistente, de 0,008-0,025 mm, que presentaba excelente adhesión a y flexibilidad sobre el sustrato de aluminio. Otra porción de la solución se puso sobre un sustrato de cobre, y otra sobre un sustrato de hierro, y se empleó una rasqueta para formar películas húmedas uniformes. Se empleó una pauta de curado similar, y se halló que las películas resultantes, de 0,005-0,013 mm, eran transparentes, resistentes, y presentaban excelente adhesión a los sustratos, como se puso en evidencia por no haber separación en la interfase tras considerable flexión.

La solución con 31,1% de sólidos se empleó

para revestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, concretamente con abertura de 1,092, 1,118, 1,143, 1,143 y 1,168 mm de diámetro. Cada una de las películas formadas húmedas se curó con ayuda de hornos con aire forzado, antes de aplicar la siguiente capa de película húmeda. Las películas resultantes eran lisas y concéntricas. La acumulación de película fue de 0,071 a 0,076 mm sobre el diámetro. Se ha presentado antes una descripción de los métodos de ensayo mecánicos, químicos, eléctricos y térmicos. Propiedades de la película incluían: 25% y flexibilidad a LX sobre cobre; 15% y flexibilidad a LX sobre aluminio; raspado repetido de 18-30 pasadas; resistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica de más de 2000 v/0,0254 mm; 2K-3K en choque térmico a 155°C; 2K-3K en envejecimiento térmico a 175°C.

A la solución acuosa de mezcla de polímeros con 31,1% de sólidos se añadió 1,0% de quelato de trietanolamina y titanio, basado en el peso de la resina, y la solución transparente resultante se usó para revestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando el conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, y curado en horno con aire forzado, como se ha citado antes. Las películas resultantes eran

5 lisas y concéntricas. La acumulación de película fué de 0,071-0,076 mm sobre el diámetro. Propiedades de la película incluían: 25% y flexibilidad a LX sobre cobre; 15% y flexibilidad a LX sobre aluminio; rasca
do repetido de 17-31 pasadas; resistencia a disolven
tes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor que
2000 v/0,0254 mm; 2X-3X en choque térmico a 155°C;
2X-3X en envejecimiento térmico a 175°C. No se obser
vó degradación de propiedades por inclusión del aceite
10 rador.

15 El hilo revestido con seis pasadas fué recu
bierto con un esmalte usual de nylon para hilo, concro
tamente un nylon 6,6 al 15% disuelto en disolvente con
70/30 de ácido cresílico/hidrocarburo. Esto se realizó
con una abertura de hilera de 1,194 mm para la séptima
pasada. La película de nylon formada húmeda se curó
con ayuda de hornos con aire forzado. La película com
puesta resultante era lisa. Se halló una ligera mejo
ra en el ensayo de choque térmico, concretamente 1X-2X;
20 se halló que las demás propiedades antes citadas esta
ban esencialmente sin cambiar.

Ejemplo 58

25 En un reactor provisto de un agitador se car
garon 100,0 g de un poliéster con 33,5% de sólidos, pre

parado como se describe en el Ejemplo 21, seguido por 17,2 g de la diamina de ácido ortoámico preparada como se describe en el Ejemplo 8, a 21,7% de sólidos (como película curada). Se continuó la agitación durante un periodo de 15 min. La proporción entre poliéster y diamina de ácido ortoámico en la resina era aproximadamente 9/1. En acusado contraste con el resultado del Ejemplo 24, resultó una solución transparente sin evidencia de separación de fases. Se añadieron al reactor, con agitación, 5,0 g de una mezcla de 4,5 g de alcohol n-butílico y 0,5 g de N-metil-2-pirrolidona, que contenían una cantidad de aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para que el sistema resultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este último componente. Se pusieron aproximadamente 0,5 g de la solución en un plato de aluminio de aproximadamente 5,5 cm de diámetro. La solución salió fluyendo uniformemente. La muestra se puso en un horno con aire forzado, fijado a 150°C, durante 15 min, y luego se sacó y se examinó. Se halló que era una película transparente homogénea exenta de cualquier separación de fases. Se continuó el curado durante 90 min a 220°C seguidos por 20 min a 250°C. Resultó una película transparente resistente, de 0,008-0,025 mm, que presentaba excelente adhesión a y flexibilidad sobre el sustrato de alu

18.9.75.

minio. Otra porción de la solución se puso sobre un
substrato de cobre, y otra sobre un substrato de hie
rro, y se empleó una rasqueta para formar películas
húmedas uniformes. Se empleó una pauta de curado simi
lar, y se halló que las películas resultantes, de 0,005-
0,013 mm, eran transparentes y resistentes, y presenta
ban excelente adhesión a los substratos, como se pone
en evidencia por no haber separación en la interfase
tras considerable flexión.

Ejemplos 59-63

De manera similar a la utilizada en el Ejem
plo 58, se intentó una serie de mezclas de solución
de polímero usando 100,0 g de un poliéster con 33,5%
de sólidos, preparado como se describe en el Ejemplo
21, y una cantidad apropiada de las diaminas de áci
do ortoámico descritas en los Ejemplos 9-13, para pro
porcionar una mezcla con 9/1 de poliéster/diamina de
ácido ortoámico, como sigue:

Ejemplo 59	100,0 g de poliéster del Ejemplo 21 + 17,8 g de diamina de ácido ortoámico del Ejemplo 9
Ejemplo 60	100,0 g de poliéster del Ejemplo 21 + 17,2 g de diamina de ácido ortoámico del Ejemplo 10
Ejemplo 61	100,0 g de poliéster del Ejemplo 21 + 22,5

g de diamina de ácido ortoámico del
Ejemplo 11.

Ejemplo 62 100,0 g de poliéster del Ejemplo 21 + 23,9
g de diamina de ácido ortoámico del
Ejemplo 12

5 Ejemplo 63 100,0 g de poliéster del Ejemplo 21 + 24,5
g de diamina de ácido ortoámico del
Ejemplo 13

10 Como en el Ejemplo 58, y en acusado contraste con los
resultados de los Ejemplos 24-34, en los que tuvo lu-
gar separación de fases, dando como resultado capas
rica en poliéster y rica en prepolímero de poliimida,
en los Ejemplos 59-63 se obtuvieron soluciones trans-
parentes. Como en el Ejemplo 58, cada una de las solu-
ciones de los Ejemplos 59-63 se trató con una mezcla
15 de alcohol n-butílico y N-metil-2-pirrolidona (a 5,0
g/100 g de solución de poliéster), y un tensioactivo
no iónico. Aplicando una pauta de curado de 15 min a
150°C, 90 min a 220°C y 20 min a 255°C a las pelícu-
las formadas húmedas, resultaron películas homogéneas,
transparentes y resistentes, de 0,008-0,025 mm, que
20 presentaban excelente adhesión a y flexibilidad sobre
substratos de aluminio, hierro y cobre, en todos los
casos.

Ejemplo 64

25 A la mezcla de polímeros del Ejemplo 59 con

30,5% de sólidos, la cual empleaba, a su vez, el poliéster del Ejemplo 21 y la diamina de ácido ortoámico $M(AM)_x$ del Ejemplo 9, donde $x = 3$, se añadió 1% de quelato de trietanolamina y titanio, basado en el peso de los sólidos de la resina. Se pusieron aproximadamente 0,8 g en un plato de aluminio de 5,5 cm de diámetro. La muestra salió fluyendo uniformemente, y se curó usando un curado por etapas, de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 5 min a 255°C. Resultó una película transparente, flexible y resistente que presentaba excelente adhesión al sustrato de aluminio. Una tira de aluminio revestido, que contenía 0,075 mm de la película curada, fue ensayada y comparada con una película preparada análogamente al Ejemplo 59, en el aparato de paso descrito en los Ejemplos 36-42, y se halló que tenía un paso de 249°C, en comparación con un paso de 179°C para el Ejemplo 59, en el que no se empleó acelerador. Cuando el tiempo de la pauta de curado del Ejemplo 59 se extendió de 5 min a 255°C a 50 min a 255°C, el paso fue 245°C para el Ejemplo 59.

La solución con 30,5% de sólidos, con el 1,0% de acelerador, se empleó para revestir hilo de cobre y de aluminio, de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, y se curó con ayuda de hornos con aire forzado, como

5 se describe en el Ejemplo 57. Las películas resultan
tes eran lisas y concéntricas. La acumulación de pelí-
cula era 0,071-0,76 mm sobre el diámetro. Propiedades
de la película incluían: 25% y flexibilidad a LX so-
bre cobre; 15% y flexibilidad a LX sobre aluminio; re-
sistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia
dieléctrica mayor que 2000 v/0,0254 mm; 2X-3X en cho-
que térmico a 155°C; 2X-3X en envejecimiento térmico a
175°C.

10 Al hilo revestido con seis pasadas se le dió
un séptimo tratamiento de "recubrimiento" con esmalte
de hilo usual de nylon, según se describe en el Ejem-
plo 57. Se halló que todas las propiedades estaban
esencialmente sin cambiar, con excepción del choque
15 térmico, que mostró una ligera mejora a LX-2X.

Ejemplo 65

20 A la mezcla de polímeros del Ejemplo 62, con
29,0% de sólidos, en la que a su vez se empleaba el
poliéster del Ejemplo 21 y la M(BI)_xBI del Ejemplo 12,
donde x = 3, se añadió 1% de quelato de trietanolami-
na y titanio, basado en el peso de los sólidos de la
resina. Se pusieron aproximadamente 0,5 g en un pla-
25 to de aluminio de 5,5 cm de diámetro. La muestra sa-

5
10
15
20
25
lió fluyendo uniformemente, y se curó usando un cura-
do por etapas, de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 5
min a 255°C. Resultó una película transparente, resis-
tente y flexible, de 0,005-0,020 mm, que presentaba
excelente adhesión al sustrato de aluminio. Con ayu-
da de una rasqueta formaron películas húmedas sobre
sustratos de cobre y hierro. Se aplicó una pauta si-
milar de curado, dando como resultado películas trans-
parentes de 0,005-0,013 mm que presentaban excelente
adhesión a los sustratos, como se pone en evidencia
por no haber separación en la interfase tras conside-
rable flexión. Se puso una muestra de 1,0 g en el pla-
to de aluminio, y se aplicó el curado anterior para
formar una película de 0,076 mm. Usando el aparato de
paso descrito en los Ejemplos 36-42, se halló que la
película curada tenía un paso de 254°C, en compara-
ción con un paso de 182°C para una película del Ejem-
plo 62, preparada de forma similar, en la que no se
empleó acelerador. Cuando el tiempo de la pauta de
curado del Ejemplo 62 se extendió de 5 min a 255°C a
50 min a 255°C, el paso fué 247°C para el Ejemplo 62.

La solución con 29,0% de sólidos, con el
1,0% de acelerador, se empleó para revestir hilo de
cobre y de aluminio, de 1,024 mm, usando un conjunto
usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo,

5 y se curó con ayuda de hornos con aire forzado, como se describe en el Ejemplo 57. Las películas resultantes eran lisas y concéntricas. La acumulación de película fué 0,071-0,076 mm sobre el diámetro. Propiedades de la película incluían: alargamiento al 25% y 1X sobre cobre; alargamiento al 15% y 1X sobre aluminio; resistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor que 2000 v/0,0254 mm; 2X-3X en resistencia al choque térmico a 155°C; comportamiento de 2X-3X en el ensayo de envejecimiento térmico a 175°C.

Ejemplo 66

15 En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g de la solución acuosa de diamina de ácido ortoámico preparada como se describe en el Ejemplo 1, con 36,0% de sólidos (como película curada), seguidos por 20,0 g de una solución acuosa de poliéster con 33,6% de sólidos, preparada como se describe en el Ejemplo 21.

20 Se continuó la agitación durante un periodo de 15 min. La proporción entre poliéster y diamina de ácido ortoámico era aproximadamente 1/9 en peso. Resultó una solución transparente sin evidencia de sepa-

25

5 ración de fases. La solución se dosificó sobre sub-
tratos de aluminio, hierro y cobre, con ayuda de una
hoja doctor. Las muestras se pusieron en un horno con
aire forzado, fijado para una pauta de curado de 15
min a 150°C, 90 min a 220°C y 60 min a 250°C. En cada
caso resultaron películas resistentes, transparentes,
de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión
y flexibilidad.

10 Ejemplo 67

15 Se repitió el método descrito en el Ejemplo
66, con la excepción de que se empleó un peso igual
de solución de diamina de ácido ortoámico y de poliés-
ter, dando como resultado una proporción en la resi-
na de aproximadamente uno a uno en peso. Resultó una
solución transparente, sin evidencia de separación de
fases. Los mismos métodos de formación de película y
curado se emplearon en los tres substratos citados.
20 En cada caso resultaron películas resistentes, trans-
parentes, que presentaban excelente adhesión y flexi-
bilidad.

25 Ejemplo 68

En un reactor provisto de un agitador se car-

garon 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con 33,6% de sólidos preparada como se ha descrito en el Ejemplo 21, seguida por 16,0 g de la solución acuosa de diamina de ácido ortoámico con 36,0% de sólidos (curada), preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se continuó la agitación durante un periodo de 15 min. Con agitación, se añadieron 4,0 g de solución acuosa, con 35,0% de sólidos, de una resina fenólica líquida de baja viscosidad, disponible en el comercio como BRLA 2854, de Union Carbide Corporation, durante un periodo de 2 min, y se continuó la agitación durante otros 15 min. Resultó una solución transparente. La proporción resultante de sólidos era aproximadamente 90/2/8, es decir, poliéster/fenólica/diamina de ácido ortoámico. La solución se dosificó sobre substratos de aluminio, hierro y cobre, con ayuda de una rasqueta. Las muestras se pusieron en hornos con aire forzado, fijados para una pauta de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 60 min a 250°C. Resultaron películas transparentes, resistentes, de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad sobre la totalidad de los tres substratos.

Ejemplo 69

En un reactor provisto de un agitador se car-

garon 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con 33,6% de sólidos preparada como se describe en el Ejemplo 21, seguidos por 10,0 g de la solución acuosa de diamina de ácido ortoámico, con 36,0% de sólidos, preparada como se describe en el Ejemplo 1. Tras aproximadamente 15 min de agitación se hicieron gotear allí 10,0 g de BRLA 2854 (véase el Ejemplo 68) durante un periodo de 2 min, y se continuó la agitación durante 15 min adicionales. Resultó una solución transparente con una proporción de sólidos de aproximadamente 90/5/5, es decir, poliéster/fenólica/diamina de ácido ortoámico. Con ayuda de una rasqueta, y tras curado en hornos con aire forzado, como se describe en el Ejemplo 68, resultaron películas transparentes, resistentes, de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad sobre aluminio, hierro y cobre.

Ejemplo 70

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con 33,6% de sólidos, preparada como se describe en el Ejemplo 21, seguidos por 16,0 g de la solución acuosa de diamina de ácido ortoámico con 36,0% de sólidos, preparada como se describe en el Ejemplo 1. Se conti-

5 nuó la agitación durante un periodo de 15 min. Con
agitación, se hicieron gotear allí 4,0 g de una so-
lución acuoso-alcohólica, con 35,0% de sólidos, de
una calidad comercial de hexametoximetilmelamina, re-
sina de aminoplasto, tal como Cymel 301 de American
Cyanamid Company, con agitación, durante un periodo
de 2 min. Se continuó la agitación durante 15 min
adicionales. La proporción resultante de sólidos en
la resina era aproximadamente 90/2/8, es decir, po-
10 liéster/aminoplasto/diamina de ácido ortoámico. Con
ayuda de una rasqueta, y tras curado en los hornos
con aire forzado, como se describe en el Ejemplo 68,
resultaron películas transparentes, resistentes, de
0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión
15 y flexibilidad sobre aluminio, hierro y cobre.

Ejemplo 71

20 En un reactor provisto de un agitador se car-
garon 180,0 g del poliéster con 33,6% de sólidos pre-
parado como se describe en el Ejemplo 15, seguido por
10,0 g de la diamina de ácido ortoámico preparada co-
mo se describe en el Ejemplo 1, con 36,0% de sólidos.
Tras 15 min de agitación se hicieron gotear allí 10,0
25 g de Cymel 301 (véase Ejemplo 70), con agitación, du-

5 rante 2 min, y se continuó la agitación durante 15 min
adicionales. Resultó una solución transparente con una
proporción de resina de aproximadamente 90/5/5, es de
cir, poliéster/aminoplasto/diamina de ácido ortoámico.
Con ayuda de una rasqueta y hornos con aire forzado,
y una pauta de curado según se describe en el Ejemplo
70, resultaron películas resistentes, de 0,005-0,013
mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad
sobre aluminio, hierro y cobre.

10

Ejemplo 72

15 En un reactor provisto de un agitador se car
garon 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con
33,6% de sólidos preparada como se describe en el Ejem
plo 21, seguida por 16,0 g de la solución acuosa de
diamina de ácido ortoámico con 36,0% de sólidos prepa
rada como se describe en el Ejemplo 1. Se continuó la
agitación durante un periodo de 15 min. Con agitación,
20 se hicieron gotear allí 4,0 g de una resina epoxídica
soluble en agua, con 35,0% de sólidos, tal como Aral
dite DP-630, de Ciba-Geigy Corporation, con agitación,
durante un periodo de 2 min. Se continuó la agitación
durante 15 min adicionales. La proporción resultante
25 de sólidos de resina fué aproximadamente 90/2/8, es

decir, poliéster/epoxídica/diamina de ácido ortoámico.
La solución se dosificó sobre substratos de aluminio,
hierro y cobre, con ayuda de una rasqueta. Las muestras
se pusieron en hornos con aire forzado, para una pauta
de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 20 min a
250°C. Resultaron películas transparentes y resistentes,
de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión y
flexibilidad sobre la totalidad de los tres substratos.

10

Ejemplo 73

En un reactor provisto de un agitador se carga
ron 180,0 g de la solución acuosa de poliéster con 33,6%
de sólidos preparada como se describe en el Ejemplo 21,
seguida por 10,0 g de la solución acuosa de diamina de
ácido ortoámico con 36,0% de sólidos preparada como se
describe en el Ejemplo 1. Tras 15 min de agitación, se
hizo gotear 10,0 gramos de la resina epoxídica Araldite
DP 360 con agitación durante 2 minutos y se continuó la
agitación durante 15 min adicionales. Resultó una solución
transparente con una proporción de sólidos de aproximadamen
te 90/5/5, es decir, poliéster/epoxídica/diamina de ácido
ortoámico. Con ayuda de una rasqueta, y siguiendo la pau
ta de curado en horno con aire forzado descrita en el Ejem
plo 68, resultaron películas transparentes y resistentes,

de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad sobre aluminio, hierro y cobre.

Ejemplo 74

5

10

15

20

25

En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g del poliéster a 33,6% de sólidos preparado como se describe en el Ejemplo 14, seguido por 18,9 g de la diamina de ácido ortoámico preparada como se describe en el Ejemplo 3, con 28,4% de sólidos (como película curada). Se continuó la agitación durante 15 min. Con agitación, se añadieron 3,84 g de una solución acuosa, con 35,0% de sólidos, de una resina fenólica líquida de baja viscosidad, disponible en el comercio como BRL 1031, de Union Carbide Corporation, durante un periodo de 2 min, y se continuó la agitación durante otros 15 min. La solución homogénea transparente resultante tenía una proporción de resina, entre poliéster/fenólica/diamina de ácido ortoámico, de aproximadamente 90/2/8. Se añadieron al reactor, con agitación, 10,0 g de una mezcla de 9,5 g de alcohol n-butílico y 0,5 g de N-metil-2-pirrolidona, que contenía una cantidad de aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para que el sistema resultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este último componen

te. La solución acuosa transparente resultante, de la mezcla de polímeros, tenía un nivel de sólidos de 31,6%, una tensión superficial de 36,2 dinas/cm, un pH de 7,4, y una viscosidad de 377 cps a 24°C. El disolvente de este sistema era más del 80% agua. La solución se dosificó sobre sustratos de aluminio, cobre y hierro, con ayuda de una rasqueta. Las muestras se pusieron en hornos con aire forzado, fijados para una pauta de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 20 min a 250°C. Resultaron películas transparentes y resistentes, de 0,008-0,013 mm, que presentaban excelente adhesión y flexibilidad sobre la totalidad de los tres sustratos, como se pone en evidencia por no haber separación en la interfase tras considerable flexión.

La solución con 31,6% de sólidos se empleó para revestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, y se curó con ayuda de hornos con aire forzado, como se describe en el Ejemplo 57. Las películas resultantes eran lisas y concéntricas, y la acumulación de película era de 0,071 a 0,076 mm sobre el diámetro. Propiedades de la película incluían: 25% y flexibilidad a 1X-2X sobre cobre; 15% y flexibilidad a 1X sobre aluminio; resistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor que 2000 v/0,0254 mm;

2X-3X en choque térmico en el ensayo a 155°C; 2X-3X en el ensayo de envejecimiento térmico a 175°C.

5 A la solución acuosa de mezcla de polímeros con 31,6% de sólidos se añadió 1% de quelato de lactato amónico y titanio, basado en el peso de la resina, y la solución transparente resultante se usó para re
10 vestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando el conjunto usual de seis hileras de medida de egmalte de hilo, y curado en horno con aire forzado, como se ha citado antes. Las películas resultantes eran lisas y concéntricas. La acumulación de películas era de 0,071-0,076 mm sobre el diámetro. Propiedades de la película incluían: 25% y flexibilidad a 1X-2X sobre cobre; 15% y 1X sobre aluminio; resistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor que 2000 v/0,0254 mm; 2X-3X en choque térmico a 155°C; 2X-3X en envejecimiento térmico a 175°C.

Ejemplo 75

20 En un reactor provisto de un agitador se cargaron 180,0 g del poliéster preparado como se describe en el Ejemplo 17, a 34,2% de sólidos, seguido por 21,0 g de la diamina de ácido ortoámico preparada como se describe en el Ejemplo 7, a 26,1% de sólidos (como pa

lícula curada). Tras 15 min de agitación adicional se hicieron gotear allí 3,91 g de una solución acuoso-alcohólica de hexametoximetilmelamina 80/20 al 35,0% (Cymel 301, de American Cyanamid Company), con agitación, durante un periodo de 2 min. La agitación se continuó durante 15 min adicionales. La proporción resultante de mezcla de resinas era aproximadamente 90/2/8, es decir, poliéster/aminoplasto/diamina de ácido ortoámico. Se añadieron al reactor, con agitación, 10,0 g de una mezcla de 9,5 g de alcohol n-butílico y 0,5 g de N-metil-2-pirrolidona que contenía una cantidad de aducto de nonilfenol y óxido de etileno suficiente para que el sistema resultante tuviese aproximadamente 60 p.p.m. de este último componente. La solución transparente acuosa resultante de la mezcla de polímeros tenía un nivel de sólidos de 31,8%, una tensión superficial de 35,8 dinas/cm, un pH de 7,4 y una viscosidad de 416 cps a 24°C. El disolvente de este sistema era más del 80% agua. La solución se dosificó sobre substratos de aluminio, cobre y hierro, con ayuda de una rasqueta. Las muestras se pusieron en hornos con aire forzado, fijados para una pauta de curado de 15 min a 150°C, 90 min a 220°C y 20 min a 250°C. Resultaron películas transparentes y resistentes, de 0,005-0,013 mm, que presentaban excelente adhe-

sión y flexibilidad sobre la totalidad de los tres substratos.

5 La solución con 31,8% de sólidos se empleó para revestir hilo de cobre y de aluminio de 1,024 mm, usando un conjunto usual de seis hileras de medida de esmalte de hilo, y se curó con ayuda de hornos con aire forzado, como en el Ejemplo 57. Las películas resultantes tenían una acumulación de 0,071-0,076 mm sobre el diámetro, y se halló que eran lisas y concéntricas. 10 Propiedades de la película incluían: 25% y flexibilidad a 1X-2X sobre cobre; 15% y 1X sobre aluminio; resistencia a disolventes 70/30 y 50/50; resistencia dieléctrica mayor que 2000 v/0,0254 mm en el ensayo en par torcido; 2X-3X en choque térmico en el ensayo a 155°C; 2X-3X en el ensayo de envejecimiento térmico a 175°C. 15

Aunque ciertas realizaciones y modificaciones 20 ilustrativas de la presente invención se han descrito en considerable detalle, se debe entender que no hay intención de limitar la invención a las formas específicas expuestas. Por el contrario, la intención es cubrir todas las realizaciones, modificaciones, alternativas, equivalentes y usos que caigan dentro del espíritu y ámbito de la invención, como se expresa en las reivindicaciones adjuntas. 25

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 30 de Agosto de 1974, bajo el Nº 501.932, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para revestir un substrato que comprende aplicar dicho substrato un revestimiento de una mezcla de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 partes en peso de una resina de poliéster soluble en agua y entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 partes en peso de una diamina de ácido ortoámico aromático soluble en agua y luego curar dicho revestimiento.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato es hilo para bobinas.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que se aplica un recubrimiento de nylon sobre dicho revestimiento curado.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha diamina de ácido ortoámico aromático soluble en agua comprende el producto de reacción de una diamina aromática y un dianhídrido aromático en la relación molar de m a $(m-1)$ respectivamente, en donde m tienen un valor de 2 a aproximadamente 7 con la adición a dicho producto de reacción de una base volátil que contiene nitrógeno en una cantidad suficiente para hacer que el producto de reacción sea soluble en agua, e incluir además la adición de un acelerador orgánico metálico.

5ª.- Un procedimiento para revestir un sustrato que comprende aplicar a dicho sustrato una composición de revestimiento como la definida en la reivindicación 4ª, y después curar dicho revestimiento.

6ª.- Un procedimiento para revestir un sustrato como se ha definido en la reivindicación 5ª, que incluye la etapa de aplicar un recubrimiento de nylon al revestimiento curado.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha diamina de ácido ortoámico aromático

aromático.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación
10ª, en el que se aplica un recubrimiento de nylon a dicho
revestimiento curado.

5 12ª.- Un procedimiento para revestir un
substrato.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de ciento treinta y
tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder. *[Signature]*