

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 392**

51 Int. Cl.:

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

C08L 79/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2007 E 07829112 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2070987**

54 Título: **Composiciones de resina de poliimida termocurable de dos partes y producto curado de la misma**

30 Prioridad:

04.10.2006 JP 2006273130

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.04.2013

73 Titular/es:

**mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**OHKIDO, MASAHIRO;
UENO, WATARU;
OISHI, JITSUO y
KIHARA, SHUTA**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 401 392 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de poliimida termocurable de dos partes y producto curado de la misma

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de resina de poliimida de dos componentes que tiene alta resistencia al calor y propiedad termoestable, y un producto curado de la misma.

Técnica anterior

- 10 **[0002]** Un adhesivo que contiene flúor y un adhesivo de silicona se conocen como un adhesivo que tiene resistencia al calor a 200°C o más. Un adhesivo que contiene flúor es un adhesivo que tiene la mejor resistencia al calor, pero tiene un problema, que es considerablemente caro. Un adhesivo de silicona se usa en campos generalizados ya que es barato y tiene excelente resistencia al calor, pero tiene un problema, que genera gas siloxano, que produce fallo del aislamiento, tras la exposición a una alta temperatura medioambiental de 250°C o más durante un periodo de tiempo prolongado. Un adhesivo de silicona que ha sido usado incluye un tipo de curado con peróxido y un tipo de curado con reacción de adición. Un adhesivo de silicona de tipo curado con peróxido usa un peróxido orgánico, tal como peróxido de benzoilo y similares, como agente de curado, y requiere una alta temperatura de 150°C o más para el curado; como resultado, el uso del mismo implica un problema, que es difícil de aplicar a un sustrato que tiene escasa resistencia al calor. Un adhesivo de silicona de tipo curado con reacción de adición experimenta una reticulación mediante la reacción de adición de un grupo SiH y un grupo alqueno con un catalizador de platino (véase, por ejemplo, Documento de patente 1), y puede curarse a una baja temperatura, por lo que es adecuado para ser aplicado a un sustrato que tiene escasa resistencia al calor. Sin embargo, el adhesivo produce progreso gradual de la reacción de adición y disminución en la cantidad de grupo SiH como agente de reticulación mediante el consumo del mismo en la disolución de procesamiento antes de aplicarse al sustrato, padeciendo así problemas tales como que no sólo las características de adhesión fluctúan, sino que también se producen los aumentos en la viscosidad o la gelación de la disolución de procesamiento, y la propiedad de curado del adhesivo se reduce; en cualquier caso, el adhesivo no se cura en absoluto con el transcurso de tiempo. Hay una demanda en el mercado de un adhesivo resistente al calor que sea de menor coste que el adhesivo que contiene flúor y que no se deteriore incluso a una alta temperatura de 250°C, pero que esté en la presente situación de que no se haya obtenido producto suficientemente satisfactorio.

- [0003]** Una resina de poliimida se ha usado ampliamente como plásticos técnicos excelentes en resistencia al calor y, en particular, una resina de poliimida obtenida haciendo reaccionar un compuesto de bismaleimida y una diamina aromática como materiales de partida que se usan ampliamente como resina de poliimida termoestable para una material aislante eléctrico y similares.

- 35 Se sabe que un producto curado de una resina de poliimida termoestable formada con bismaleimida de polioxialqueno, que es una bismaleimida alifática, una bismaleimida aromática y una diamina aromática como materiales de partida no sólo tiene resistencia al calor, sino también adhesividad (véase, por ejemplo, el Documento de patente 2).
- 40 Sin embargo, se requiere una alta temperatura tal como 150°C o más para obtener el producto curado haciendo reaccionar un compuesto de bismaleimida y una diamina aromática y, por tanto, está el problema similar de que es difícil aplicar a un sustrato que tiene escasa resistencia al calor.

[0004]

- 45 [Documento de patente 1] JP-B-54-37907
[Documento de patente 2] Patente de EE.UU. nº 4.116.937

Descripción de la invención

- 50 **Problemas a resolver por la invención**

- [0005]** La presente invención se ha hecho en vista de las circunstancias anteriormente mencionadas, y un problema a resolver de la misma es proporcionar una composición de resina de poliimida termoestable altamente resistente al calor que cure a una temperatura de 150°C o menos y proporcione un producto curado que genere menor cantidad de gas descompuesto incluso con calentamiento a 250°C, y tenga flexibilidad y adhesividad.

Medios para resolver los problemas

- [0006]** Los inventores han hecho serias investigaciones para resolver los problemas. Como resultado, se ha encontrado que una composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes, que contiene un líquido A que contiene una poliimida (a) que tiene una cadena principal constituida por una unidad de repetición que tiene una estructura de polioxialquilendiamina con grupos amino en ambos extremos de la misma, y un líquido B que contiene un compuesto de bismaleimida, se cura a una temperatura de 150°C o menos, y un producto curado de la misma no sólo tiene flexibilidad y resistencia al calor, por ejemplo, se genera una menor cantidad de gas descompuesto incluso con calentamiento a 250°C, sino también tiene adhesividad, completándose así la presente invención.

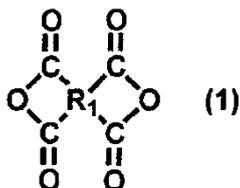
[0007] Por consiguiente, la presente invención se refiere a:

5 (i) Una composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes que comprende: un líquido A que contiene una poliimida (a) que se produce mezclando un componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado de un dianhídrido tetracarboxílico representado por la fórmula (1), un ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico representado por la fórmula (2), con una polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3), de tal manera que un número molar de la polioxialquilendiamina esté en exceso con respecto a un número molar del componente de ácido tetracarboxílico, y sometiendo a reacción la mezcla con calentamiento; y un líquido B que contiene un compuesto de bismaleimida representado por la fórmula (4) y un disolvente,

[0008]

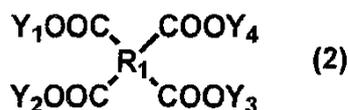
15 (ii) una composición de resina de poliimida termoestable que se produce mezclando el líquido A y el líquido B de la composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según el punto (i),
 (iii) un producto curado que tiene adhesividad que se produce curando con calentamiento la composición de resina de poliimida termoestable según el punto (ii) a de 50 a 150°C durante de 0,5 a 10 horas, y
 20 (iv) una poliimida líquida que se produce mezclando un componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado de un dianhídrido tetracarboxílico representado por la fórmula (1), un ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico representado por la fórmula (2), con una polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3), de tal manera que un número molar de la polioxialquilendiamina esté en exceso con respecto a un número molar del componente de ácido tetracarboxílico, y sometiendo a reacción la mezcla con calentamiento.

[0009]



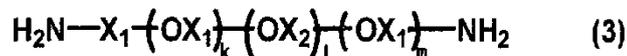
(donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente)

[0010]



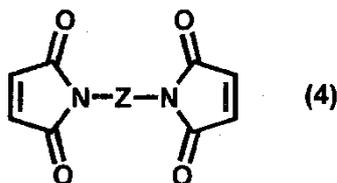
35 (donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente; y Y₁ a Y₄ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono)

[0011]



40 (donde X₁ y X₂ representan cada uno un grupo alquileo C₁ a C₄; k y m representan cada uno un número de repetición de la unidad OX₁; y l representa un número de repetición de la unidad OX₂, donde k+m es un número dentro de un intervalo de 1 a 90 en términos de grado de polimerización promedio en número (a condición de que m no sea 0), y l es un número dentro de un intervalo de 0 a 80 en términos de grado de polimerización promedio en número)

[0012]



(donde Z representa un grupo orgánico divalente).

50

Efecto de la invención

[0013] La composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención es un tipo de dos componentes, y puede obtenerse un producto curado mezclando los dos componentes, y luego haciendo reaccionar a una temperatura de 150°C o menos. El producto curado tiene características tales que no sólo tiene flexibilidad y excelente resistencia al calor tal como generación de una menor cantidad de gas descompuesto incluso con calentamiento a 250°C, sino que también tiene adhesividad y, por tanto, se espera que se aplique a usos que requieren tanto resistencia al calor como adhesividad. La poliimida (a) puede sintetizarse como una sustancia líquida en ausencia de un disolvente, y puede obtenerse como una poliimida líquida. No se ha encontrado ningún informe de una poliimida líquida. La poliimida (a) tiene buena afinidad con un disolvente de bajo punto de ebullición, tal como tetrahidrofurano, acetona y similares y, por tanto, puede diluirse con los mismos. Por consiguiente, puede obtenerse una composición de resina de poliimida termoestable de alta concentración, o sin disolvente si se desea, con un disolvente de bajo punto de ebullición, proporcionándose así características bien equilibradas en la racionalización del procedimiento de trabajo reduciendo el tiempo de secado proporcionando un producto curado, y en seguridad y salud, reduciendo la cantidad de disolvente descargado por secado.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

[0014] La presente invención se describirá a continuación en detalle.
 En general, una poliimida se produce con un dianhídrido tetracarboxílico como compuesto de ácido tetracarboxílico, pero en la presente invención, además del dianhídrido tetracarboxílico, un ácido tetracarboxílico o un derivado del mismo, tal como un compuesto de éster de un ácido tetracarboxílico y un alcohol, y similares, se usa para producir una poliimida práctica. La presente invención es ventajosa en equipos de producción y coste, ya que un ácido tetracarboxílico puede usarse tal y como está.

[0015] La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes y un curado de la misma de la presente invención son aquellos mostrados en los puntos (i) a (iii) anteriormente mencionados, y se obtienen preferentemente en un procedimiento que contiene las siguientes etapas (1) a (4).

Etapa (1): Una etapa de hacer reaccionar un componente de ácido tetracarboxílico y una polioxialquilendiamina con calentamiento para sintetizar una poliimida (a), que se mezcla con un disolvente dependiendo de la necesidad, produciéndose así un líquido A
 Etapa (2): Una etapa de disolver una bismaleimida en un disolvente, proporcionándose así un líquido B
 Etapa (3): Una etapa de mezclar el líquido A y el líquido B, produciéndose así una composición de resina de poliimida termoestable
 Etapa (4): Una etapa de curar la composición de resina de poliimida termoestable obtenida en la etapa (3) con calentamiento, proporcionándose así un producto curado

Etapa (1)

[0016] Ejemplos del dianhídrido tetracarboxílico de fórmula (1) usado en proporcionar el líquido A en la etapa (1) de la presente invención incluyen un dianhídrido tetracarboxílico alifático, un dianhídrido tetracarboxílico aromático y similares, y en la fórmula (1), R₁ representa un grupo orgánico tetravalente. El grupo orgánico tetravalente es preferentemente al menos un seleccionado de un grupo tetravalente derivado de ciclohexano y un grupo tetravalente derivado de benceno en términos de mejora en la solubilidad de la poliimida (a) en un disolvente o licuefacción de la propia poliimida (a).

En el dianhídrido tetracarboxílico de fórmula (1), ejemplos del dianhídrido tetracarboxílico alifático incluyen dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, dianhídrido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, dianhídrido biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico, dianhídrido dicitlohexiltetracarboxílico y similares.

[0017] En el dianhídrido tetracarboxílico de fórmula (1), ejemplos del dianhídrido tetracarboxílico aromático incluyen dianhídrido piromelítico, dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, dianhídrido de 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de éter bis(3,4-dicarboxifenílico), dianhídrido de éter bis(2,3-dicarboxifenílico), dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido 2,2',3,3'-benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido 4,4'-(p-fenilendioxi)diftálico, dianhídrido 4,4'-(m-fenilendioxi)diftálico, dianhídrido etilentetracarboxílico, dianhídrido 3-carboximetil-1,2,4-ciclopentanotricarboxílico, dianhídrido de 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, dianhídrido de bis(2,3-dicarboxifenil)metano, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano y similares.

[0018] Ejemplos de ácido tetracarboxílico y un derivado del mismo de fórmula (2) incluyen un ácido tetracarboxílico alifático y un derivado del mismo y un ácido tetracarboxílico aromático y un derivado del mismo, y en la fórmula (2) R₁ es el mismo que en la fórmula (1), y Y₁ a Y₄ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos del grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos

de carbono incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo t-butilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo fenilo y similares, pero no está limitado a éstos.

En el ácido tetracarboxílico y un derivado del mismo de fórmula (2), ejemplos del ácido tetracarboxílico alifático y un derivado del mismo incluyen ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentanotetracarboxílico, ácido biciclo[2.2.2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico, ácido dicitlohexiltetracarboxílico y similares, y también incluyen compuestos de éster del mismo con un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

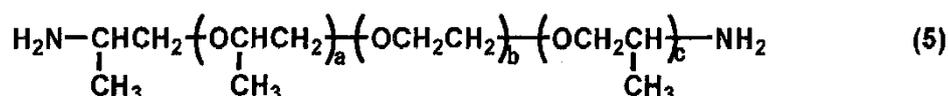
[0019] En el ácido tetracarboxílico y un derivado del mismo de fórmula (2), ejemplos del ácido tetracarboxílico aromático y un derivado del mismo incluyen ácido piromelítico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, éter bis(3,4-dicarboxifenílico), éter bis(2,3-dicarboxifenílico), ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 4,4'-(p-fenilendioxi)diftálico, ácido 4,4'-(m-fenilendioxi)diftálico, ácido etilentetracarboxílico, ácido 3-carboximetil-1,2,4-ciclopentanetricarboxílico, 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, bis(2,3-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)metano y similares, y también incluyen compuestos de éster de los mismos con un alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

[0020] Entre los anhídridos tetracarboxílicos, los ácidos tetracarboxílicos y los derivados de los ácidos tetracarboxílicos, uno que tiene una estructura derivada de ciclohexano y uno que tiene una estructura derivada de benceno se prefieren, ya que la solubilidad de la poliimida (a) en disolvente se potencia, y la poliimida (a) puede obtenerse en un estado líquido, y es más preferido uno que tiene una estructura derivada de ciclohexano. Ejemplos particularmente preferidos de los mismos incluyen dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico y ésteres de alcohol de los mismos, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

[0021] En la polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3) usada en la presente invención, X₁ y X₂ representan cada uno un grupo alquileo C₁ a C₄; k y m representan cada uno un número de repetición de la unidad OX₁; y l representa un número de repetición de la unidad OX₂. En el presente documento, k+m representa un grado de polimerización promedio en número que es un número dentro de un intervalo de 1 a 90 (a condición de que m no sea 0), y l representa un grado de polimerización promedio en número que es un número dentro de un intervalo de 0 a 80.

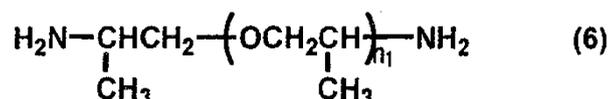
Ejemplos de la polioxialquilendiamina incluyen polioxipropilendiamina representada por la fórmula (6) más adelante, polioxietylendiamina representada por la fórmula (7) más adelante, polioxibutilendiamina representada por la fórmula (8) más adelante y un copolímero que contiene múltiples moléculas de polioxialquileo unidas en los extremos de amina del mismo. Entre estos, la polioxipropilendiamina de fórmula (6) y, como copolímero, una polioxialquilendiamina que contiene un esqueleto derivado de óxido de propileno y óxido de etileno representado por la fórmula (5), se prefieren desde el punto de vista de la resistencia al calor de un producto curado de la composición de resina de poliimida termoestable que tiene adhesividad de la presente invención.

[0022]



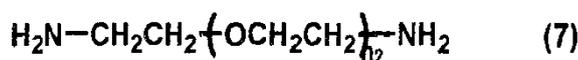
(donde a y c representan cada uno un número de repetición de la unidad de óxido de propileno; y b representa un número de repetición de la unidad de óxido de etileno).

[0023]



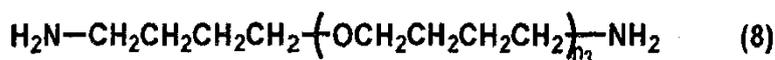
(donde n₁ representa un número de repetición de la unidad de óxido de propileno).

[0024]



(donde n₂ representa un número de repetición de la unidad de óxido de etileno).

[0025]



(donde n_3 representa un número de repetición de la unidad de óxido de butileno).

5 **[0026]** La composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención presenta adhesividad debido al uso de la polioxialquilendiamina de fórmula (3) como segmento blando. El término "adhesividad" mencionado en la presente invención significa una propiedad tal que sólo se adhiere aplicando ligeramente presión a temperatura normal durante un corto periodo de tiempo sin el uso de agua, disolvente, calor o similares, y el término "fuerza de adhesión" significa una fuerza requerida para desprender un trozo de prueba de una superficie adherida con la que el trozo de prueba ha estado en contacto bajo ligera presión a temperatura normal durante un corto periodo de tiempo.

15 **[0027]** El peso molecular de la polioxialquilendiamina de fórmula (5) es preferentemente de 300 a 4.000 (el número de repetición de óxido de propileno (a+c) es de 1,0 a 9,4 en términos de grado de polimerización promedio en número (donde c no es 0), y el número de repetición de óxido de etileno (b) es de 3,7 a 79,8 en términos de grado de polimerización promedio en número), y más preferentemente de 600 a 2.000 (el número de repetición de óxido de propileno (a+c) es de 2,0 a 6,0, y preferentemente de 3,6 a 6,0, en términos de grado de polimerización promedio en número (donde c no es 0), y el número de repetición de óxido de etileno (b) es de 9,0 a 41,2, y preferentemente de 9,0 a 38,7, en términos de grado de polimerización promedio en número).

20 **[0028]** El peso molecular de la polioxipropilendiamina de fórmula (6) es preferentemente de 230 a 4.000 (el número de repetición de óxido de propileno n_1 es de 2,6 a 68,0 en términos de grado de polimerización promedio en número), más preferentemente de 360 a 2.000 (el número de repetición de óxido de propileno n_1 es de 5,0 a 33,0 en términos de grado de polimerización promedio en número), y adicionalmente preferentemente de 600 a 2.000 (el número de repetición de óxido de propileno n_1 es de 8,7 a 33,0 en términos de grado de polimerización promedio en número).

25 El peso molecular de la polioxietilendiamina de fórmula (7) es preferentemente de 300 a 4.000 (el número de repetición de óxido de etileno n_2 es de 5,5 a 89,5 en términos de grado de polimerización promedio en número), y más preferentemente de 600 a 2.000 (el número de repetición de óxido de etileno n_2 es de 12,3 a 44,1 en términos de grado de polimerización promedio en número).

30 El peso molecular de la polioxibutilendiamina de fórmula (8) es preferentemente de 200 a 4.000 (el número de repetición de óxido de butileno n_3 es de 1,6 a 54,3 en términos de grado de polimerización promedio en número), y más preferentemente de 600 a 2.000 (el número de repetición de óxido de butileno n_3 es de 7,1 a 26,6 en términos de grado de polimerización promedio en número).

35 **[0029]** La poliimida (a) como producto de reacción de la etapa (1) en la presente invención se obtiene en un procedimiento tal que un componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado de un dianhídrido tetracarboxílico, un ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico se añade a una polioxialquilendiamina, y se realiza reacción de imidación. La poliimida (a) también se obtiene en un procedimiento tal en el que la polioxialquilendiamina se añade al componente de ácido tetracarboxílico, y se realiza la reacción de imidación.

40 **[0030]** La poliimida (a) como producto de reacción de la etapa (1) en la presente invención se obtiene mezclando la polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3) en una cantidad en exceso con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado del dianhídrido tetracarboxílico representado por la fórmula (1), el ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico representado por la fórmula (2), y se sintetiza preferentemente añadiendo la polioxialquilendiamina en una relación de 1,01 a 2 moles, y más preferentemente una relación de 1,25 a 2 moles, por 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico. En este caso, grupos amino se disponen preferentemente en ambos extremos del producto de reacción. Cuando la polioxialquilendiamina se mezcla en una relación de 1,01 moles o más con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico, ambos extremos del producto de reacción de la etapa (1) se convierten en grupos amino derivados del componente de polioxialquilendiamina, que se prefiere proporcionando la composición de resina de poliimida termoestable en la etapa (3) descrita más adelante. Cuando la polioxialquilendiamina se mezcla en una relación de 2 moles o menos con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico, la cantidad del componente de polioxialquilendiamina que queda sin reaccionar es pequeña, que se prefiere en vista de potenciar la resistencia al calor.

45 **[0031]** La poliimida (a) en la presente invención puede obtenerse realizando reacción de imidación térmica en ausencia de un disolvente, y la reacción puede realizarse en presencia de diversos tipos de disolvente orgánico. Específicamente, puede usarse un tipo o dos o más tipos de disolventes, tales como N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, hexametilfosforamida, tetrametilensulfona y similares. Puede añadirse xileno o tolueno para realizar deshidratación azeotrópica. La poliimida (a) después de la síntesis puede usarse después de diluir con disolvente de bajo punto de ebullición, tal como tetrahidrofurano, acetona, metanol y similares.

65

[0032] La polioxialquilendiamina puede usarse después de disolver en el disolvente orgánico anteriormente mencionado dependiendo de la necesidad. La temperatura de reacción de la reacción de imidación es preferentemente de 150 a 260°C, más preferentemente de 180 a 260°C, y adicionalmente preferentemente de 180 a 200°C. El aumento en el peso molecular puede alcanzarse suficientemente a una temperatura dentro del intervalo, sintetizándose así una poliimida práctica. También es de coste ventajoso.

El tiempo de reacción es preferentemente de 1 a 12 horas, y particularmente preferentemente de 3 a 6 horas, desde el mismo punto de vista que la temperatura de reacción. La reacción de imidación puede realizarse con tolueno o xileno añadido como un disolvente azeotrópico. La formación de poliimida puede confirmarse por absorción característica de un anillo de amida en un espectro de IR alrededor de 1.766 cm^{-1} y 1.700 cm^{-1} .

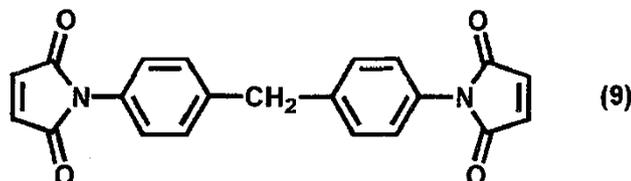
[0033] En el compuesto de bismaleimida de fórmula (4) usado en la presente invención, Z representa un grupo orgánico divalente. Ejemplos del grupo orgánico divalente incluyen un grupo alifático divalente, tal como un grupo polialquileno, un grupo polioxialquileno, un grupo xilileno y un compuesto sustituido con alquilo, un compuesto sustituido con halógeno, un compuesto sustituido con carboxi, un compuesto sustituido con hidroxilo de los mismos y similares; un grupo alicíclico divalente derivado de ciclohexano, dicitclohexilmetano, dimetilciclohexano, isoforona, norbornano, y un compuesto sustituido con alquilo, un compuesto sustituido con halógeno, un compuesto sustituido con carboxi, un compuesto sustituido con hidroxilo de los mismos y similares; un grupo aromático divalente derivado de benceno, naftaleno, bifenilo, difenilmetano, éter difenilico, difenilsulfona, benzofenona, y un compuesto sustituido con alquilo, un compuesto sustituido con halógeno, un compuesto sustituido con carboxi, un compuesto sustituido con hidroxilo de los mismos y similares; un grupo orgánico divalente formado combinando dos o más de los grupos orgánicos divalentes directamente o mediante al menos un grupo de enlace seleccionado del grupo que consiste en -O-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -OSi(CH₃)₂-, -C₂H₄O- y -S- y similares.

[0034] El compuesto de bismaleimida de fórmula (4) incluye específicamente los siguientes. Ejemplos de los mismos incluyen N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida, N,N'-(4,4'-difeniloxi)bismaleimida, N,N'-(4,4'-difenilsulfona)bismaleimida, N,N'-p-fenilbismaleimida, N,N'-m-fenilbismaleimida, N,N'-2,4-tolilbismaleimida, N,N'-2,6-tolilbismaleimida, N,N'-etilbismaleimida, N,N'-hexametilenbismaleimida, N,N'-(4,4'-(2,2-bis(4'',4'''-fenoxifenil)-isopropiliden))bismaleimida, N,N'-(4,4'-(2,2-bis(4'',4'''-fenoxifenil)-hexafluoroisopropiliden))bismaleimida, N,N'-(4,4'-bis(3,5-dimetilfenil)metano)bismaleimida, N,N'-(4,4'-bis(3,5-diethylfenil)metano)bismaleimida, N,N'-(4,4'-(3-metil-5-etilfenil)metano)bismaleimida, N,N'-(4,4'-bis(3,5-diisopropilfenil)metano)bismaleimida, N,N'-(4,4'-dicitclohexilmetano)bismaleimida, N,N'-p-xililbismaleimida, N,N'-m-xililbismaleimida, N,N'-(1,3-dimetilenciclohexano)bismaleimida, N,N'-(1,4-dimetilenciclohexano)bismaleimida y similares.

Etapa (2)

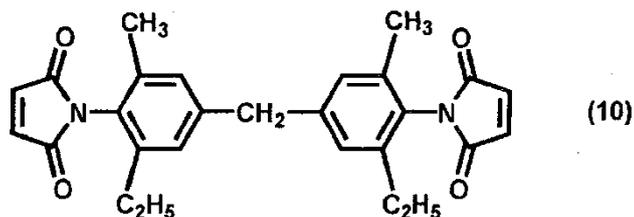
[0035] Como compuesto de bismaleimida puede usarse un compuesto de bismaleimida tal que contenga una polioxietilendiamina que tiene ambos extremos de la misma que están bloqueados con anhídrido maleico, y ejemplos de la misma incluyen un compuesto de bismaleimida que contiene polioxietilendiamina que tiene ambos extremos de la misma que están bloqueados con anhídrido maleico, un compuesto de bismaleimida que contiene polioxipropilendiamina que tiene ambos extremos de la misma que están bloqueados con anhídrido maleico y un compuesto de bismaleimida que contiene polioxibutilendiamina que tiene ambos extremos de la misma que están bloqueados con anhídrido maleico. Entre éstos, ejemplos preferidos incluye N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida representada por la fórmula (9) y N,N'-(4,4'-bis(3-metil-5-etilfenil)metano)bismaleimida representada por la fórmula (10) desde el punto de vista de la resistencia al calor y adhesividad del producto curado de la composición de resina de poliimida termoestable que tiene adhesividad de la presente invención.

[0036]



50

[0037]



[0038] El líquido B en la etapa (2) en la presente invención puede obtenerse en el siguiente procedimiento. El compuesto de bismaleimida y un disolvente se mezclan hasta que se obtiene un líquido homogéneo. La temperatura de mezcla es preferentemente de 0 a 80°C, y más preferentemente de 20 a 60°C.

Ejemplos del disolvente usado tras proporcionar el líquido B en la etapa (2) en la presente invención incluyen un disolvente de amida tal como N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, hexametilfosforamida y similares, un disolvente de cetona tal como metiletilcetona, acetona y similares, un disolvente de cetona cíclica tal como ciclohexanona, ciclopentanona y similares, un disolvente de éter cíclico tal como 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, tetrahidrofurano y similares, acetonitrilo, y similares. En particular, el 1,3-dioxolano se usa preferentemente desde el punto de vista de la solubilidad para el compuesto de bismaleimida y facilidad de vaporización del propio disolvente.

15 Etapa (3)

[0039] La composición de resina de poliimida termoestable en la etapa (3) en la presente invención puede obtenerse en el siguiente procedimiento. El líquido A que contiene la poliimida (a) obtenida en la etapa (1) y el líquido B que contiene el compuesto de bismaleimida y el disolvente obtenido en la etapa (2) se mezclan hasta que se obtiene un líquido homogéneo. La temperatura de mezcla es preferentemente de 0 a 80°C, y más preferentemente de 20 a 60°C. Se prefiere una temperatura dentro del intervalo ya que puede obtenerse fácilmente un líquido homogéneo.

[0040] Tras producirse la composición de resina de poliimida termoestable mezclando el líquido A y el líquido B en la etapa (3) en la presente invención, el compuesto de bismaleimida contenido en el líquido B se mezcla preferentemente en una cantidad de 0,05 a 4 moles, y más preferentemente de 0,15 a 2 moles, con 1 mol de la unidad derivada del componente de ácido tetracarboxílico que constituye la poliimida (a) contenida en el líquido A tras la mezcla, que se prefiere ya que puede obtenerse una composición de resina de poliimida termoestable tal que proporcione un producto curado que tiene flexibilidad y adhesividad.

Por consiguiente, tras producirse la composición de resina de poliimida termoestable mezclando el líquido A y el líquido B en la etapa (3) en la presente invención, el compuesto de bismaleimida contenido en el líquido B se mezcla preferentemente en una cantidad dentro del intervalo anteriormente mencionado con 1 mol de la unidad derivada del componente de ácido tetracarboxílico que constituye la poliimida (a) contenida en el líquido A tras la mezcla, que se prefiere ya que la densidad de reticulación del producto curado obtenido curando la composición de resina de poliimida termoestable con calentamiento es alta para proporcionar una resistencia suficiente, y se potencia la flexibilidad del producto curado obtenido curando la composición de resina de poliimida termoestable con calentamiento.

40 Etapa (4)

[0041] El producto curado que tiene adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención puede obtenerse curando con calentamiento la composición de resina de poliimida termoestable obtenida mezclando el líquido A y el líquido B y, por ejemplo, la composición de resina de poliimida termoestable puede colarse en una forma de película sobre un sustrato, tal como vidrio, un metal, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio y similares, y similares, y curarse con calentamiento para proporcionar un producto curado de poliimida. La temperatura de curado es preferentemente de 50 a 200°C, más preferentemente de 50 a 150°C, y adicionalmente preferentemente de 100 a 150°C. La temperatura de curado está preferentemente dentro del intervalo, ya que se forma una menor cantidad de forma sin curar, se obtiene una fuerza de adhesión suficiente, y la destrucción de la cohesión no se produce tras el despegado de la capa adhesiva de un adherente después de adherirlos entre sí. También es de coste ventajoso. El tiempo de curado es preferentemente de 0,1 a 10 horas, más preferentemente de 0,5 a 10 horas, y adicionalmente preferentemente de 1,0 a 10 horas, desde el mismo punto de vista que la temperatura de curado. En la presente invención, la temperatura de curado y el tiempo de curado no se limitan a los intervalos anteriormente mencionados. El producto curado obtenido curando sobre un sustrato con calentamiento puede usarse ya que se queda sobre el sustrato o puede usarse en una forma de película después de desprenderse del sustrato.

[0042] El producto curado que tiene adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención se corresponde con un material que generalmente se denomina un adhesivo. La fuerza de adhesión requerida para el producto curado como adhesivo es aproximadamente de 0,001 a 250 N por 25 mm en

términos de fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90°, y el producto curado puede usarse preferentemente repetidamente. La fuerza de adhesión adecuada y el número necesario de uso repetido no puede determinarse incondicionalmente, ya que varían dependiendo de las propiedades de la superficie adherida, además de los usos y procedimientos de usos del producto curado. Además, el estado en el que el adhesivo queda sobre la superficie de la superficie adherida después de la operación de despegado del adhesivo de la superficie adherida se denomina “depósito adhesivo”, y la dificultad en provocar el depósito de adhesión se denomina “propiedad de adhesión”. Se requiere que la propiedad de adhesión sea generalmente buena.

El producto curado que tiene adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención tiene características tales como resistencia al calor, flexibilidad y adhesividad a una alta temperatura. Por consiguiente, puede aplicarse a una amplia gama de productos industriales que incluyen un adhesivo resistente al calor que es requerido por tener flexibilidad y adhesividad a alta temperatura, tal como una cinta adhesiva.

Ejemplo

15 **[0043]** Los ejemplos se describirán a continuación, pero la invención no se limita a los siguientes ejemplos. La medición de propiedades y similares se realizó según los siguientes procedimientos.

Espectro de absorción de rayos infrarrojos

20 **[0044]** Se obtuvo un espectro de IR con JIR-WINSPEC50 (espectro de absorción de rayos infrarrojos), producido por JEOL Ltd.

Viscosidad en disolución

25 **[0045]** Se midió a 25°C con un viscosímetro de plato y como, modelo TV-20, producido por Tokimec, Inc.

Análisis termogravimétrico

30 **[0046]** Usando un analizador termogravimétrico (DTG-50), producido por Shimadzu Corporation, un espécimen aumentó en temperatura de temperatura ambiente a una velocidad creciente de temperatura de 10°C por minuto bajo corriente de nitrógeno, se mantuvo a 200°C durante 30 minutos para eliminar el contenido de agua, y luego se aumentó la temperatura de 200°C a 250°C a 5°C por minuto. Después se mantuvo a 250°C durante 1 hora y se obtuvo la disminución del peso en términos de porcentaje tras mantenerse a 250°C.

35 Fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90°

[0047] Se obtuvo según JIS Z0237. Una película de poliimida, “Kapton 200H” (modelo 22M11P0860), producida por Du Pont-Toray Co., Ltd., que tiene una anchura de 25 mm, una longitud de 150 mm y un espesor de 50 µm se adhirió a un producto curado formado en una forma de película sobre una placa de aluminio, y se adhirió bajo una presión correspondiente una vez a un rodillo de goma de 2 kg, y después de dejar reposar durante 30 minutos, Kapton 200H se arrastró a un ángulo de 90° en condiciones de una velocidad de despegado de 300 mm/min a 23°C/50% de HR, a la que la fuerza de adhesión se midió tras el despegado a 90° (N por 25 mm) entre el producto curado y Kapton 200H. Los equipos de medición usados fueron medidor de fuerza digital ZP-5N, producido por Imada Co., Ltd., un puesto de deslizamiento eléctrico MX-500N, producido por Imada Co., Ltd., y una plantilla de guía de despegado a 90° P90-200N.

Propiedad de depósito de adhesión

50 **[0048]** Tras medir la fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90°, la superficie de Kapton 200H como la superficie adherida se evaluó visualmente, y un espécimen sin depósito de adhesión se evaluó como bueno, mientras que un espécimen con depósito de adhesión se evaluó como malo.

Concentración de grupos amino

55 **[0049]** El valor de amina total obtenido por JIS K7237 se convirtió en una concentración de grupos amino (meq/g) por 1 g de un espécimen.

Ejemplo de síntesis 1

60 Síntesis de poliimida (a1)

[0050] 36,17 g (0,16 moles) de dianhídrido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico (HPMDA, disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 193,32 g (0,20 moles) del copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno éter bis(2-aminopropílico) (Jeffamina ED-900, un nombre comercial, disponible de Mitsui Fine Chemical, Inc., peso molecular: 966,6 (calculado a partir del valor de amina), a+c en fórmula (5): 2,5 (valor teórico), b en fórmula (5): 15,5 (valor teórico)) se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en un matraz redondo de cinco bocas de 500 ml equipado con

un termómetro, un agitador, un tubo introductor de nitrógeno, un embudo de goteo con un tubo lateral, un aparato de Dean-Stark y un tubo condensador, y se calentó a 200°C con agitación a 100 rpm para realizar la reacción de imidación durante 3 horas mientras que se eliminaba el agua producida con el aparato de Dean-Stark. Después de transcurrir 3 horas se confirmó que había terminado la separación por destilación de agua, y se recuperaron 5,76 g de agua, seguido de enfriamiento a temperatura ordinaria. Se obtuvo una poliimida (a1) en un estado líquido a 25°C. El espectro de IR de la poliimida (a1) mostró absorción característica de un anillo de imida, ν (C=O) 1.766 y 1.700 cm^{-1} y, por tanto, se confirmó la formación de poliimida. La poliimida (a1) tuvo una concentración de grupos amida de 0,37 (meq/g), y la cantidad de grupos amino residuales que se consumieron por imidación fue del 0,5%.

10 Ejemplo de síntesis 2

Síntesis de poliimida (a2)

[0051] 35,30 g (0,16 moles) de dianhídrido piromelítico (PMDA, disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 195,53 g (0,20 moles) de Jeffamina ED-900 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo de síntesis 1, y se calentó a 200°C con agitación a 100 rpm para realizar la reacción de imidación durante 3 horas mientras que se eliminaba el agua producida con el aparato de Dean-Stark. Después de transcurrir 3 horas se confirmó que había terminado la separación por destilación de agua, y se recuperaron 5,54 g de agua, seguido de enfriamiento a temperatura ordinaria. Se obtuvo una poliimida (a2) en un estado líquido a 25°C. El espectro de IR de la poliimida (a2) mostró absorción característica de un anillo de imida, ν (C=O) 1.770 y 1.720 cm^{-1} y, por tanto, se confirmó la formación de poliimida. La poliimida (a2) tuvo una concentración de grupos amida de 0,36 (meq/g), y la cantidad de grupos amino residuales que se consumieron por imidación fue del 0,3%.

25 Ejemplo de síntesis 3

Síntesis de poliimida (a3)

[0052] 69,99 g (0,31 moles) de HPMDA y 166,26 g (0,39 moles) del polímero de óxido de propileno éter bis(2-aminopropílico) (Jeffamina D-400, un nombre comercial, disponible de Mitsui Fine Chemical, Inc., peso molecular: 426,3 (calculado a partir del valor de amina), n_1 en fórmula (6): 5 a 6) se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo de síntesis 1, y se calentó a 200°C con agitación a 100 rpm para realizar la reacción de imidación durante 3 horas mientras que se eliminaba el agua producida con el aparato de Dean-Stark. Después de transcurrir 3 horas se confirmó que había terminado la separación por destilación de agua, y se recuperaron 11,03 g de agua, seguido de enfriamiento a temperatura ordinaria. Se obtuvo una poliimida (a3) en un estado líquido a 25°C. El espectro de IR de la poliimida (a3) mostró absorción característica de un anillo de imida, ν (C=O) 1.768 y 1.695 cm^{-1} y, por tanto, se confirmó la formación de poliimida. La poliimida (a3) tuvo una concentración de grupos amida de 0,71 (meq/g), y la cantidad de grupos amino residuales que se consumieron por imidación fue del 0,6%.

40

Ejemplo de síntesis 4

Síntesis de poliimida (a4)

[0053] 41,18 g (0,16 moles) de ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico (HPMA, disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 194,69 g (0,20 moles) de Jeffamina ED-900 y 353,81 g de agua se pesaron en un autoclave equipado con un termómetro, un agitador, un tubo introductor de nitrógeno, un manómetro, una válvula de despresurización y un puerto de extracción, que se sustituyó suficientemente con nitrógeno por despresurización repetida y desaireación, y luego se cerró. El contenido aumentó gradualmente en temperatura con agitación a 100 rpm. La presión interna del sistema de reacción cuando la temperatura interna alcanzó 260°C fue 4,3 MPa (manómetro), y el agua y el agua producida se separaron cuidadosamente de la válvula de despresurización a la vez que se mantenía la temperatura y presión. El estado se retuvo durante 3 horas. La cantidad de agua recuperada después de transcurrir 3 horas fue 364,50 g. El contenido se enfrió a temperatura ordinaria para proporcionar una poliimida (a4) que se obtuvo en un estado líquido a 25°C. El espectro de IR de la poliimida (a4) mostró absorción característica de un anillo de imida, ν (C=O) 1.766 y 1.700 cm^{-1} y, por tanto, se confirmó la formación de poliimida.

55

Ejemplo de síntesis 5

Síntesis de poliimida (a5)

60

[0054] 34,25 g (0,17 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (ODA, producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 100,00 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP, producida por Mitsubishi Chemical Corporation) y 0,69 g de TEA como catalizador se agitaron a 100 rpm en una atmósfera de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo de síntesis 1 proporcionando una disolución.

65 30,68 g (0,14 moles) de HPMDA y 51,51 g de NMP se añadieron cada uno a la misma de una vez respectivamente, y el matraz se calentó con un calentador de manta para aumentar la temperatura en el sistema de reacción a 200°C

durante aproximadamente 20 minutos. La temperatura en el sistema de reacción se mantuvo a 200°C durante 3 horas mientras que se recogían los componentes separados por destilación. Después de añadir 88,49 g de N,N-dimetilacetamida (DMAC, disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), el contenido se agitó a aproximadamente 130°C durante aproximadamente 30 minutos para proporcionar una disolución homogénea, que se enfrió al aire hasta 100°C durante aproximadamente 10 minutos proporcionando una disolución de poliimida (a5) que tenía una concentración de sólidos del 20% en peso. La disolución de poliimida (a5) se vertió gradualmente en 2 l de metanol para precipitar un sólido de poliimida (a5). El sólido de poliimida (a5) se lavó con metanol y se dejó reposar en una secadora a 80°C durante 24 horas proporcionando una poliimida (a5). El espectro de IR de la poliimida (a5) mostró absorción característica de un anillo de imida, ν (C=O) 1.774 y 1.705 cm^{-1} y, por tanto, se confirmó la formación de poliimida. La poliimida (a5) tuvo una concentración de grupos amida de 0,23 (meq/g), y la cantidad de grupos amino residuales que se consumieron por imidación fue del 0,3%.

Ejemplo de preparación 1

15 Preparación del líquido B1

[0055] 24,61 g (0,064 moles) de N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida (BMI-H, un nombre comercial, disponible de KI Chemical Industry Co., Ltd.) y 248,34 g de 1,3-dioxolano se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en un matraz redondo de cinco bocas de 500 ml equipado con un termómetro, un agitador, un tubo introductor de nitrógeno, un embudo de goteo con un tubo lateral, un aparato de Dean-Stark y un tubo condensador, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente durante 1 hora proporcionando un líquido B1.

Ejemplo de preparación 2

25 Preparación del líquido B2

[0056] 28,51 g (0,046 moles) de N,N'-(4,4'-bis(3-metil-5-etilfenil)metano)bismaleimida (BMI-70, un nombre comercial, disponible de KI Chemical Industry Co., Ltd.) y 252,24 g de 1,3-dioxolano se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas de 500 ml que se usó en el Ejemplo de preparación 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente durante 1 hora proporcionando un líquido B2.

Ejemplo 1

Producción de la composición de resina de poliimida termoestable 1

35

[0057] La cantidad completa de la poliimida (a1) obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 como líquido A y la cantidad completa de líquido B1 obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en un matraz redondo de cinco bocas de 500 ml equipado con un termómetro, un agitador, un tubo introductor de nitrógeno, un embudo de goteo con un tubo lateral y un tubo condensador, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora proporcionando una composición de resina de poliimida termoestable 1 que tenía una concentración de componente no volátil del 50% en peso. La viscosidad de la disolución de la composición de resina de poliimida termoestable 1 medida fue 0,16 Pa · s.

La composición de la resina de poliimida termoestable 1 se recubrió sobre una placa de aluminio que tenía unas dimensiones 150 mm x 150 mm y un espesor de 1 mm a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para destilar los componentes volátiles y el curado, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1 que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1 se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue 1,24 (N por 25 mm). Fue buena en la propiedad de depósito de adhesión. La operación de medir la fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° se repitió 5 veces en total en la misma posición del producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1. La fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° de la quinta medición fue 1,22 (N por 25 mm). Fue buena en propiedad de depósito de adhesión. Por consiguiente, se confirmó que la adhesividad no sufrió sustancialmente cambio incluso cuando se repitió la operación de adhesión y despegado. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1 se desprendió de la placa de aluminio con una espátula, y se confirmó que el producto curado fue una película flexible. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1 se sumergió en DMAC y luego se secó para determinar en cuanto a si el peso del mismo había disminuido o no, y se confirmó que sustancialmente no había disminución en el peso y, por tanto, sustancialmente sin componente sin curar. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 1 se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,29% y, por tanto, se confirmó que la disminución en el peso era pequeña.

Ejemplo 2

65 Producción de la composición de resina de poliimida termoestable 2

[0058] La cantidad completa de la poliimida (a1) obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 como líquido A y la cantidad completa de líquido B2 obtenido en el Ejemplo de preparación 2 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora proporcionando una composición de resina de poliimida termoestable 2 que tenía una concentración de componente no volátil del 50% en el peso. La viscosidad de la disolución de la composición de resina de poliimida termoestable 2 medida fue 0,18 Pa ·s. La composición de resina de poliimida termoestable 2 se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para destilar los componentes volátiles y el curado, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 2 que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 2 se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm) y fue de 4,47 (N por 25 mm). Fue buena en propiedad de depósito de adhesión. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 2 se desprendió de la placa de aluminio con una espátula, y se confirmó que el producto curado fue una película flexible. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 2 se sumergió en DMAC y luego se secó para determinar en cuanto a si el peso del mismo había disminuido o no, y se confirmó que sustancialmente no había disminución en el peso y, por tanto, sustancialmente sin componente sin curar. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 2 se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,00% y, por tanto, se confirmó que la disminución en el peso era pequeña.

Ejemplo 3

Producción de la composición de resina de poliimida termoestable 3

[0059] La cantidad completa de la poliimida (a2) obtenida en el Ejemplo de síntesis 2 como líquido A y la cantidad completa de líquido B 1 obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora proporcionando una composición de resina de poliimida termoestable 3 que tenía una concentración de componente no volátil del 50% en el peso. La viscosidad de la disolución de la composición de resina de poliimida termoestable 3 medida fue 0,19 Pa·s. La composición de resina de poliimida termoestable 3 se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para destilar los componentes volátiles y el curado, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 3 que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 3 se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue de 0,49 (N por 25 mm). Fue buena en propiedad de depósito de adhesión. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 3 se desprendió de la placa de aluminio con una espátula, y se confirmó que el producto curado fue una película flexible. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 3 se sumergió en DMAC y luego se secó para determinar en cuanto a si el peso del mismo había disminuido o no, y se confirmó que sustancialmente no había disminución en el peso y, por tanto, sustancialmente sin componente sin curar. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 3 se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,21% y, por tanto, se confirmó que la disminución en el peso era pequeña.

Ejemplo 4

Producción de la composición de resina de poliimida termoestable 4

[0060] La cantidad completa de la poliimida (a3) obtenida en el Ejemplo de síntesis 3 como líquido A y la cantidad completa de líquido B1 obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente durante 1 hora proporcionando una composición de resina de poliimida termoestable 4 que tenía una concentración de componente no volátil del 50% en el peso. La viscosidad de la disolución de la composición de resina de poliimida termoestable 4 medida fue 0,13 Pa·s. La composición de resina de poliimida termoestable 4 se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para destilar los componentes volátiles y el curado, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 4 que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 4 se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue de 0,07 (N por 25 mm). Fue buena en propiedad de depósito de adhesión. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 4 se desprendió de la placa de aluminio con una espátula, y se confirmó que el producto curado fue una película flexible. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 4 se sumergió en DMAC y luego se secó para determinar en cuanto a si el peso del mismo había disminuido o no, y se confirmó que sustancialmente no había disminución en el

peso y, por tanto, sustancialmente sin componente sin curar. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 4 se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,15% y, por tanto, se confirmó que la disminución en el peso era pequeña.

5

Ejemplo 5

Producción de la composición de resina de poliimida termoestable 5

- 10 **[0061]** La cantidad completa de la poliimida (a4) obtenida en el Ejemplo de síntesis 4 como líquido A y la cantidad completa de líquido B1 obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente durante 1 hora proporcionando una composición de resina de poliimida termoestable 5 que tenía una concentración de componente no volátil del 50% en el peso. La viscosidad de la disolución de la
- 15 composición de resina de poliimida termoestable 4 medida fue 0,15 Pa·s. La composición de resina de poliimida termoestable 5 se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para destilar los componentes volátiles y el curado, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 5 que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 5 se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue de 1,48 (N por 25 mm). Fue buena en propiedad de depósito de adhesión. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 5 se desprendió de la placa de aluminio con una espátula, y se confirmó que el producto curado fue una película flexible. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 5 se sumergió en DMAC y luego se secó para determinar en
- 20 cuanto a si el peso del mismo había disminuido o no, y se confirmó que sustancialmente no había disminución en el peso y, por tanto, sustancialmente sin componente sin curar. El producto curado que tenía adhesividad de la composición de resina de poliimida termoestable 5 se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,31% y, por tanto, se confirmó que la disminución en el peso era pequeña.

30

Ejemplo comparativo 1

Producción de producto curado de adhesivo de silicona de tipo curado con peróxido

- 35 **[0062]** Un adhesivo de silicona de tipo curado con peróxido, KR-101-10, producido por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,30 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas para el curado, por lo que se obtuvo un producto curado de silicona que tenía un espesor de 0,15 mm. El producto curado de silicona formado sobre la placa de aluminio se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue de 7,63 (N por 25 mm). Fue malo en
- 40 propiedad de depósito de adhesión, ya que la adhesión de una sustancia adhesiva, que fue considerada como derivada del producto curado de silicona, se confirmó sobre Kapton 200H como superficie adherida. El producto curado de silicona formado sobre la placa de aluminio se colocó en una secadora a 200°C durante 3 horas para curar adicionalmente, y luego se midió para fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° (N por 25 mm), y fue de 7,35 (N por 25 mm). Fue mala en propiedad de depósito de adhesión, ya que la adhesión de una sustancia
- 45 adhesiva, que fue considerada como derivada del producto curado de silicona, se confirmó sobre Kapton 200H como superficie adherida. El producto curado de silicona se sometió a análisis termogravimétrico. La disminución del peso en términos de porcentaje tras retener a 250°C durante 1 hora fue del 1,56%.

Ejemplo comparativo 2

50

- [0063]** La cantidad completa de la poliimida (a5) obtenida en el Ejemplo de síntesis 5 como líquido A, 273,15 g de DMAC y la cantidad completa de líquido B1 obtenida en el Ejemplo de preparación 1 se cargaron bajo una corriente de nitrógeno en el mismo matraz redondo de cinco bocas que se usó en el Ejemplo 1, y se disolvieron completamente por agitación a temperatura ambiente durante 5 horas proporcionando una disolución de
- 55 composición de resina de poliimida termoestable que tenía una concentración de componente sólido del 10% en peso. La disolución de composición de resina de poliimida termoestable se recubrió sobre la misma placa de aluminio que en el Ejemplo 1 a un espesor recubierto de 0,50 mm y se dispuso en una secadora a 150°C durante 10 horas y en una secadora a vacío a 180°C durante 2 horas para destilar el disolvente y curar, por lo que se obtuvo un producto curado que tenía un espesor de 0,05 mm. El producto curado no tuvo completamente adhesividad.
- 60 Las condiciones y resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 dada a continuación.

[0064]

Tabla 1

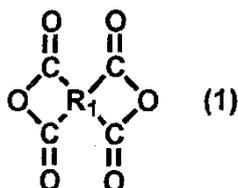
Ejemplo	Líquido A		Líquido B		Relación molar (BMI/componente ácido)	Viscosidad (Pa·s)	Fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90° Primera Quinta (N / 25 mm)		Análisis termogravimétrico (% en el peso)	Propiedad de depósito de adhesión
	Nombre	Número molar Componente ácido	Nombre	Número molar BMI						
1	a1	HPMDA 0,161	ED-900 0,202	B1	0,40	0,16	1,24	1,22	1,29	buena para ambos casos
2	a1	HPMDA 0,161	ED-900 0,202	B2	0,40	0,18	4,47		1,00	buena
3	a2	PMDA 0,162	ED-900 0,202	B1	0,40	0,19	0,49		1,21	buena
4	a3	HPMDA 0,312	D-400 0,39	B1	0,21	0,13	0,07		1,15	buena
5	a4	HPMA 0,161	ED-900 0,202	B1	0,40	0,15	1,48		1,31	buena
Ejemplo comparativo 1	Silicona de Shin-Etsu a5	HPMDA 0,137	ODA 0,171	B1	0,47		7,35		1,56	mala
2				B1	0,47		-		-	-

Aplicabilidad Industrial

[0065] La composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención es un tipo de dos componentes y se cura a una temperatura de 150°C o menos, y el producto curado de la misma tiene características tales que no sólo tiene flexibilidad y resistencia al calor tales que provocan una menor disminución en el peso incluso con calentamiento a 250°C, sino que también tiene adhesividad. El líquido A que contiene la poliimida (a) como precursor de la composición de resina de poliimida termoestable puede sintetizarse en ausencia de un disolvente, y puede diluirse con un disolvente de bajo punto de ebullición, tal como tetrahidrofurano, acetona y similares. Por consiguiente, puede obtenerse una disolución que tiene una alta concentración de componente sólido, proporcionándose así características bien equilibradas en la racionalización del procedimiento de trabajo reduciendo el tiempo de secado proporcionando el producto curado de poliimida, y en seguridad y salud reduciendo la cantidad de disolvente descargada por secado. Por tanto, la composición de resina de poliimida termoestable de la presente invención y el producto curado de la misma se usan favorablemente para un fin que requiere tanto resistencia al calor como adhesividad, por ejemplo, un material adhesivo resistente al calor, y un material aislante eléctrico o similar como plásticos técnicos.

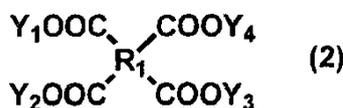
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes que comprende: un líquido A que contiene una poliimida (a) que se produce mezclando un componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado de un dianhidrido tetracarboxílico representado por la fórmula (1), un ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico representado por la fórmula (2), con una polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3), de tal manera que un número molar de la polioxialquilendiamina está en exceso con respecto a un número molar del componente de ácido tetracarboxílico, y sometiendo a reacción la mezcla con calentamiento, y un líquido B que contiene un compuesto de bismaleimida representado por la fórmula (4) y un disolvente:



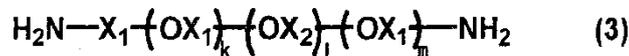
(donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente)

15



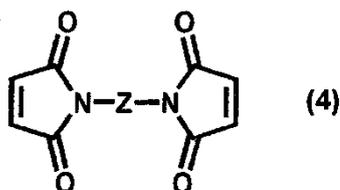
(donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente; y Y₁ a Y₄ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono)

20



(donde X₁ y X₂ representan cada uno un grupo alquileo C₁ a C₄; k y m representan cada uno un número de repetición de la unidad OX₁; y l representa un número de repetición de la unidad OX₂, donde k+m es un número dentro de un intervalo de 1 a 90 en términos de grado de polimerización promedio en número (a condición de que m no sea 0), y l es un número dentro de un intervalo de 0 a 80 en términos de grado de polimerización promedio en número)

25



30

(donde Z representa un grupo orgánico divalente).

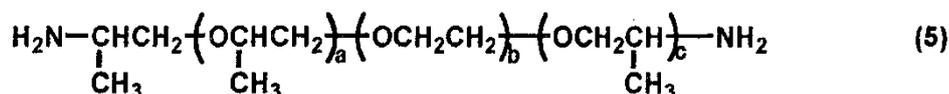
2. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde R₁ en cada una de la fórmula (1) y la fórmula (2) representa al menos uno seleccionado de un grupo tetravalente derivado de ciclohexano y un grupo tetravalente derivado de benceno.

35

3. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde R₁ en cada una de la fórmula (1) y la fórmula (2) representa un grupo tetravalente derivado de ciclohexano.

4. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde la polioxialquilendiamina es una polioxialquilendiamina que comprende un esqueleto derivado de óxido de propileno y óxido de etileno representado por la fórmula (5):

40

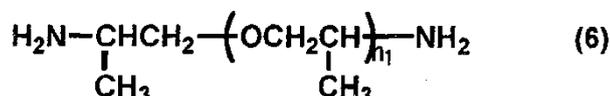


45

(donde a y c representan cada uno un número de repetición de la unidad de óxido de propileno; y b representa un

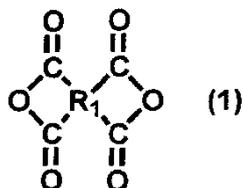
número de repetición de la unidad de óxido de etileno).

5. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde la polioxialquilendiamina es una polioxialquilendiamina que comprende un esqueleto de poli(óxido de propileno) representado por la fórmula (6):

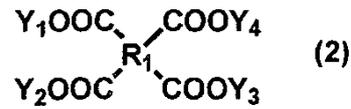


(donde n_1 representa un número de repetición de la unidad de óxido de propileno).

- 10 6. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde la poliimida (a) se produce haciendo reaccionar el componente de ácido tetracarboxílico con la polioxialquilendiamina con calentamiento a una temperatura de 150 a 260°C durante de 1 a 12 horas.
- 15 7. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde el compuesto de bismaleimida es N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida o N,N'-(4,4'-bis(3-metil-5-etilfenil)metano)bismaleimida.
- 20 8. La composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según la reivindicación 1, donde el disolvente en el líquido B es 1,3-dioxolano.
9. Una composición de resina de poliimida termoestable que se produce mezclando el líquido A y el líquido B de la composición de resina de poliimida termoestable de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 10. La composición de resina de poliimida termoestable según la reivindicación 9, donde la poliamida (a) se produce mezclando la polioxialquilendiamina en una relación de 1,01 a 2 moles con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico, y tras mezclar el líquido A y el líquido B, el compuesto de bismaleimida contenido en el líquido B se mezcla en una cantidad de 0,05 a 4 moles con 1 mol de una unidad derivada del componente de ácido tetracarboxílico de la poliimida (a) en el líquido A.
- 30 11. La composición de resina de poliimida termoestable según la reivindicación 10, donde la poliamida (a) se produce mezclando la polioxialquilendiamina en una relación de 1,25 a 2 moles con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico.
- 35 12. La composición de resina de poliimida termoestable según la reivindicación 9, donde la poliamida (a) se produce mezclando la polioxialquilendiamina en una relación de 1,25 a 2 moles con 1 mol del componente de ácido tetracarboxílico, y tras mezclar el líquido A y el líquido B, el compuesto de bismaleimida contenido en el líquido B se mezcla en una cantidad de 0,15 a 2 moles con 1 mol de una unidad derivada del componente de ácido tetracarboxílico de la poliimida (a) en el líquido A.
- 40 13. La composición de resina de poliimida termoestable según la reivindicación 9, donde el líquido A y el líquido B se mezclan entre sí a una temperatura de 0 a 80°C.
- 45 14. Un producto curado que tiene adhesividad que se produce curando con calentamiento la composición de resina de poliimida termoestable según la reivindicación 9 a de 50 a 150°C durante de 0,5 a 10 horas.
- 50 15. Una poliimida líquida que se produce mezclando un componente de ácido tetracarboxílico que contiene al menos un compuesto seleccionado de un dianhídrido tetracarboxílico representado por la fórmula (1), un ácido tetracarboxílico y un derivado del ácido tetracarboxílico representado por la fórmula (2), con una polioxialquilendiamina representada por la fórmula (3) de tal manera que un número molar de la polioxialquilendiamina está en exceso con respecto a un número molar del componente de ácido tetracarboxílico, y siendo sometida a reacción la mezcla con calentamiento:

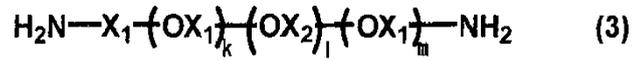


- 55 (donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente)



(donde R₁ representa un grupo orgánico tetravalente; y Y₁ a Y₄ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono)

5



(donde X₁ y X₂ representan cada uno un grupo alquileo C₁ a C₄; k y m representan cada uno un número de repetición de la unidad OX₁; y l representa un número de repetición de la unidad OX₂, donde k+m es un número dentro de un intervalo de 1 a 90 en términos de grado de polimerización promedio en número (a condición de que m no sea 0), y l es un número dentro de un intervalo de 0 a 80 en términos de grado de polimerización promedio en número).

16. Uso de la poliimida líquida según la reivindicación 15 en una composición de resina de poliimida termoestable de 15 dos componentes.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden
5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10 • JP 54037907 B [0004]

• US 4116937 A [0004]