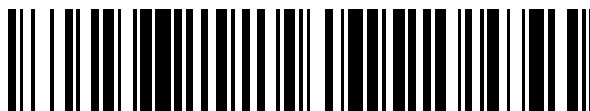


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 640**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 79/08** (2006.01)  
**B29B 17/00** (2006.01)  
**B29B 17/04** (2006.01)  
**B32B 15/08** (2006.01)  
**B29L 7/00** (2006.01)  
**C08G 73/10** (2006.01)  
**H05K 1/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2007 E 07868307 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2081977**

54 Título: **Artículos que comprenden una película de poliimida colada con la ayuda de un disolvente que presenta un bajo coeficiente de dilatación térmica, y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**26.06.2006 US 805821 P**  
**06.06.2007 US 758807**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2014**

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)**  
**PLASTICSLAAN 1**  
**4612 PX BERGEN OP ZOOM, NL**

72 Inventor/es:

**CHAN, KWOK PONG;**  
**HAGBERG, ERIK;**  
**MULLEN, TARA J. y**  
**ODLE, ROY RAY**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 450 640 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

5 Artículos que comprenden una película de poliimida colada con la ayuda de un disolvente que presenta un bajo coeficiente de dilatación térmica, y procedimiento para su fabricación.

**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a una película colada con la ayuda de un disolvente que comprende una poliimida, y a procedimientos para la fabricación de tales películas. La película se forma mediante polimerización de un componente de dianhídrido y un componente de diamina según la reivindicación 1, y en el que la película tiene: a) un CTE menor que 30 ppm/°C; b) un espesor entre 0,1 micrómetros y 250 micrómetros, específicamente 5 a 250 micrómetros; y, c) contiene menos de 5% de disolvente residual en peso.

**15 Antecedentes de la invención**

Las láminas y películas termoplásticas tienen un amplio intervalo de aplicaciones. Por ejemplo, las películas y láminas termoplásticas se pueden encontrar en aplicaciones de automoción, aplicaciones electrónicas, aplicaciones militares, electrodomésticos, equipo industrial, y mobiliario.

20 Las láminas y películas termoplásticas pueden estar reforzadas o no reforzadas, pueden ser porosas o no porosas, y pueden comprender un único termoplástico o múltiples termoplásticos. Cuando una lámina o película termoplástica comprende múltiples termoplásticos, puede ser como una mezcla, como capas, o ambas.

25 Un uso importante de las películas es su uso como sustratos, o revestimientos sobre, aplicaciones de circuitos flexibles. A fin de servir a este papel, una película nueva debería satisfacer dos requisitos críticos para sustratos de circuitos flexibles, a saber, bajo coeficiente de dilatación térmica (CTE) y supervivencia a temperatura elevada (especialmente cuando se emplea una etapa de fabricación a temperatura elevada).

30 Un bajo CTE es necesario para que coincida, tan próximo como sea posible, al CTE del cobre (CTE = 17 ppm/°C). Esto evita que la película se rige con el cambio de temperatura cuando la película es un sustrato para una capa de cobre, o trazas de circuito de cobre. Un bajo CTE también evita cambios desiguales en la dimensión entre las capas de cobre y de sustrato con los ciclos térmicos, lo que aumenta el tiempo de vida del circuito flexible final reduciendo el esfuerzo y la fatiga en las trazas de cobre emparejadas. En otras palabras, las propiedades de los circuitos flexibles se benefician cuando su sustrato de película y la capa de metal conductor aplicada se expanden y se contraen a la misma velocidad. Cuando estas capas no se expanden y contraen a la misma velocidad, pueden surgir, y de hecho surgen, problemas con respecto a la adherencia y orientación de las capas. Aunque un CTE menor que 70 ppm/°C, específicamente menor que 60 ppm/°C, incluso más específicamente menor que 30 ppm/°C, permitirá un bajo alabeo con el ciclo térmico y es un objetivo habitual, se lograrán mejores resultados a medida que el CTE de la película se aproxima al CTE del cobre.

45 Ensayos de TMA o análisis termomecánico para CTE. El cambio de dimensión de una muestra de película se determina en función de la temperatura, y, a partir de la pendiente de este cambio, se calcula el CTE. Típicamente, el CTE se debe medir para el intervalo de temperatura que se espera que la película sufra durante el procesamiento del circuito flexible. Un intervalo de temperatura de 20 a 250°C es un intervalo de temperatura razonable para la determinación del CTE.

50 La supervivencia a temperatura elevada también puede ser una propiedad importante para la película sustrato para sobrevivir al procedimiento de soldadura durante la fabricación del circuito flexible. La película debería mostrar una supervivencia para períodos cortos a temperaturas elevadas de, por ejemplo, 260°C para nuevos procedimientos de soldadura libres de plomo. El ensayo estándar para la supervivencia a la temperatura es el ensayo de flotación de la soldadura, en el que se fija un pequeño trozo de película a un corcho y se sumerge durante 10 segundos en soldadura fundida. La película se retira entonces, se limpia de la soldadura, y se examina la película. Si hay cualquier alabeo o burbujeo visible, la película no pasa el ensayo. Aunque no hay ningún espesor estándar para este ensayo, se puede dar el espesor mínimo al que la película pasa el ensayo de flotación de soldadura. Las temperaturas de 260°C y 288°C son temperaturas estándar de la flotación de la soldadura para soldaduras eutécticas de plomo y soldaduras libres de plomo, respectivamente.

60 Los requisitos de bajo CTE y resistencia a temperatura elevada para sustratos de circuito flexibles se han resuelto mediante el uso de películas de poliimida. Muchas películas de poliimida (PI) comerciales tienen una temperatura de transición vítrea elevada (mayor que 350°C), y se pueden reticular parcialmente, dando una supervivencia a la temperatura excepcional. Las moléculas poliméricas en estas películas se someten ligeramente a esfuerzo a medida que se producen, conduciendo al alineamiento de las moléculas poliméricas y dando películas de PI con un bajo CTE. Puesto que las películas nunca alcanzan temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea (Tg) del material, el esfuerzo nunca es capaz de relajarse, y las películas son dimensionalmente estables a las temperaturas de fabricación de los circuitos flexibles.

5 A medida que se usan las láminas y películas termoplásticas en un conjunto cada vez mayor de aplicaciones, crece la necesidad de láminas y películas termoplásticas que pueden soportar temperaturas elevadas durante períodos de tiempo apropiados sin degradación sustancial. Existe la necesidad continua de películas que tengan: a) un CTE por debajo de setenta ppm/°C, específicamente por debajo de treinta ppm/°C, y tan próximo al CTE del cobre como sea técnicamente posible; y b) supervivencia térmica elevada.

### Sumario de la invención

10 La presente descripción se refiere a láminas y películas termoplásticas que tienen un amplio intervalo de aplicaciones. Por ejemplo, las películas y láminas termoplásticas se pueden encontrar en aplicaciones de automoción, aplicaciones electrónicas, aplicaciones militares, electrodomésticos, equipo industrial, y mobiliario.

15 En una forma de realización, un artículo que comprende una película colada con la ayuda de disolvente comprende una poliimida que comprende unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina que comprende 4,4'-diaminodifenilsulfona y p-fenilendiamina; en el que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea de 190°C a 400°C; y en el que la película presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C, un espesor de 0,1 a 250 micrómetros, y menos de 5% de disolvente residual en peso.

En otra forma de realización, el artículo puede ser una placa de circuito flexible, un condensador, o un alambre revestido.

25 En todavía otra forma de realización, un artículo que comprende una película colada con la ayuda de disolvente comprende una polieterimida que comprende unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina que comprende 4,4'-diaminodifenilsulfona y p-fenilendiamina; en el que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea de 190°C a 400°C; en el que la película presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C, un espesor de 0,1 a 250 micrómetros, y menos de 5% de disolvente residual en peso; en el que la película presenta un coeficiente de dilatación térmica que está dentro de +20 ppm/°C del coeficiente de dilatación térmica del cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, una cerámica, o un polímero; y en el que el disolvente se selecciona de entre el grupo que consiste en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, sulfolano, tetrahidrofurano, benzofenona, ciclohexanona, fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, fenol, etilfenol, isopropilfenol, t-butilfenol, xilenol, mesitol, clorofenol, diclorofenol, fenilfenol, un éter monoalquílico de etilenglicol que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoalquílico de dietilenglicol que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoarílico de glicol, un éter monoarílico de propilenglicol, tetrametilurea, fenoxietanol, éter fenílico de propilenglicol, anisol, veratrol, o-diclorobenceno, clorobenceno, tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, piridina, N-ciclohexilpirrolidinona, lactato de etilo, un líquido iónico, y una combinación que comprende por lo menos dos de los disolventes anteriores.

45 En otra forma de realización, un artículo comprende una película colada con la ayuda de disolvente, en el que la película comprende una polieterimida que comprende unidades estructurales derivadas de la polimerización de dianhídrido 4,4'-oxidiftálico y 4,4'-diaminodifenilsulfona y p-fenilendiamina; en el que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea de 190°C a 400°C; en el que la película presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C, un espesor de 0,1 a 250 micrómetros, y menos de 5% de disolvente residual en peso; y en el que la película presenta menos de 15% molar de ácido bifeniltetracarboxílico o su dianhídrido o su éster.

### Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una gráfica del perfil de imidación en tiempo/temperatura usada para preparar polieterimidias.

### Descripción detallada de la invención

55 Ya que las láminas y películas termoplásticas se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a un número de términos que se deben definir para que tengan los siguientes significados. Las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias en plural excepto que el contexto dictamine claramente otra cosa. Excepto que se defina de otro modo, los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que el que se comprende habitualmente por un experto en la técnica. Los compuestos se describen usando nomenclatura estándar.

65 A diferencia de en los ejemplos de operación o allí donde se indique de otro modo, todos los números o expresiones que se refieran a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y similares, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se han de entender como modificados en todos los casos por la expresión "alrededor de".

La expresión “su combinación” significa que está presente uno o más de los componentes enunciados, opcionalmente junto con uno o más componentes similares no enunciados. En esta solicitud de patente se describen diversos intervalos numéricos. Debido a que estos intervalos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. Excepto que se indique expresamente de otro modo, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones. Los puntos finales de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos del punto final e independientemente combinables.

Para los fines de la presente invención, una “película” es una sección plana de resina termoplástica u otro material que es extremadamente delgado en comparación con su longitud y anchura.

El término “colar” se refiere a un procedimiento de moldeo o de conformación en el que se realizan impresiones con materiales que fluyen o fundidos tal como mediante vertido en un molde o sobre una lámina, con endurecimiento o fijación de dicho material en dicho molde o sobre dicha lámina.

Una “película colada con ayuda de disolvente” es una película formada mediante la colada de fluidos sobre una superficie de conformación para formar una lámina o banda, con eliminación del disolvente del líquido de colada.

Todos los ensayos ASTM y datos proceden de la edición de 1991 del Annual Book of ASTM Standards, excepto que se indique de otro modo.

“Coeficiente de dilatación térmica” es el incremento en volumen de un volumen unitario de polímero para elevar la temperatura 1°C a presión constante. Para la presente invención, las medidas de CTE se realizaron mediante análisis termomecánico (TMA) con una velocidad en rampa térmica de 5°C/minuto. Las dimensiones de las probetas de ensayo fueron 23 mm de longitud por 5 mm de anchura. Las probetas de ensayo se sometieron a un primer calor desde 0°C hasta 250°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., y los valores de CTE se determinaron bajo una fuerza de 0,05 Newtons a partir de la pendiente del cambio de longitud a lo largo del intervalo de temperatura desde 30°C hasta 200°C.

“Resistencia química” es la capacidad de los materiales sólidos para resistir daño mediante reactividad química o acción de los disolventes, y se puede determinar según el ensayo ASTM D543-06.

“Constante dieléctrica” (constante de permisividad): entre cualesquiera dos cuerpos eléctricamente cargados existe una fuerza (atracción o repulsión) que varía según la fuerza de las cargas,  $q_1$  y  $q_2$ , la distancia entre los cuerpos,  $r$ , y una característica del medio que separa los cuerpos (el dieléctrico) conocida como la constante dieléctrica,  $\epsilon$ . Esta fuerza se da por la ecuación:  $F = q_1 \cdot q_2 / (\epsilon \cdot r^2)$ .

“Módulo de flexión” (módulo de flexión) es la relación, dentro del límite elástico, del esfuerzo aplicado en las fibras más externas de una probeta de ensayo en tres puntos, flexión estática, a la deformación calculada en esas fibras más externas, y se puede determinar según el ensayo ASTM D790 o D790M.

“Resistencia a la flexión” (módulo de ruptura en la flexión) es el esfuerzo máximo calculado en las fibras más exteriores de una barra de ensayo sometida a una carga de tres puntos en el momento del agrietamiento o ruptura. El ensayo ASTM D 790 y D 790M se usa ampliamente para medir esta propiedad. Para la mayoría de los plásticos, la resistencia a la flexión es de forma habitual sustancialmente mayor que la resistencia a la tracción lineal.

“Transición vítrea” es el cambio reversible que se produce en un polímero amorfo o en regiones amorfas de un polímero parcialmente cristalino cuando se calienta desde una temperatura muy baja en un cierto intervalo, peculiar para cada polímero, caracterizado por un cambio más bien repentino desde una condición dura, vítrea, o frágil hasta una condición flexible o elastomérica. Las propiedades físicas tales como el coeficiente de dilatación térmica, calor específico, y densidad, habitualmente sufren cambios en sus derivadas de temperatura al mismo tiempo. Durante la transición, las cadenas moleculares, normalmente enrolladas, enmarañadas y sin movimiento a temperaturas inferiores, están libres para girar y sobrepasarse entre sí.

“Temperatura de transición vítrea” ( $T_g$ ) es el punto medio aproximado del intervalo de temperatura sobre el que se produce la transición vítrea.  $T_g$  no es obvia (como un punto de fusión), y se detecta mediante cambios, con temperatura en aumento, en propiedades secundarias tales como la velocidad de cambio con la temperatura del volumen específico o propiedades eléctricas o mecánicas. Además, la  $T_g$  observada puede variar significativamente con la propiedad específica escogida para la observación y en detalles experimentales tales como la velocidad de calentamiento o frecuencia eléctrica. Por lo tanto, una  $T_g$  dada se debería observar como una estimación. Las estimaciones más fiables se obtienen normalmente a partir del pico de pérdida en ensayos dinámico-mecánicos o a partir de datos dilatométricos. Para los fines de la presente invención, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determina mediante el punto máximo de la  $\tan \delta$  de la curva delta.  $T_g$  también se puede determinar mediante la inflexión de la traza de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) (ensayo ASTM D3148).

“Temperatura de fusión” (identificada aquí en lo sucesivo por su símbolo “ $T_m$ ”) es la temperatura a la que la energía térmica en un material sólido es suficiente para superar las fuerzas intermoleculares de atracción en la red cristalina

de manera que la red se rompe y el material se convierte en un líquido, es decir, se funde. Según la presente invención, la  $T_m$  se mide según el ensayo ASTM D3148.

“Viscosidad en fundido” es la resistencia al cizallamiento en una resina fundida, cuantificada como el cociente del esfuerzo de cizallamiento dividido entre la velocidad de cizallamiento en cualquier punto en el material que fluye. De forma análoga se define la viscosidad de alargamiento, que entra en juego en el estirado de extrusados. En polímeros, la viscosidad depende no sólo de la temperatura y, en menor grado, de la presión, sino también del nivel de esfuerzo de cizallamiento (o velocidad de cizallamiento). Para los fines de la presente invención, la viscosidad en fundido se determina a 380°C según se mide mediante reología capilar según ASTM D3835.

“Absorción de humedad” es la captación de vapor de agua por un material al exponerlo durante un intervalo de tiempo definido en una atmósfera de humedad y temperatura específicas. No existe ningún ensayo ASTM para esta propiedad. La absorción de humedad a una humedad relativa del 50% y mediante inmersión en agua se mide mediante la ganancia de peso.

“Módulo de tracción” o “módulo de elasticidad” es la relación de esfuerzo de tracción nominal al alargamiento correspondiente por debajo del límite proporcional del material. El ensayo ASTM relevante es D638.

“Resistencia a la tracción” es el esfuerzo nominal máximo soportado por una probeta de ensayo de la que se tira desde ambos extremos, a una temperatura específica y a una velocidad de estiramiento específica. Cuando el esfuerzo nominal máximo se produce en el punto de fluencia, se debe denominar resistencia a la tracción en la fluencia. Cuando se produce en la ruptura, se debe denominar resistencia a la tracción en la ruptura. El ensayo ASTM para plásticos es D638 (métrico, D638M). La unidad en el SI de la resistencia a la tracción es el pascal ( $N/m^2$ ).

Espaciamiento de la galería o espaciamiento  $d$  es la distancia entre las diversas microláminas que constituyen un nanosilicato (sinónimo de nano-arcilla, nano arcilla o nanoarcilla). Los cambios en el espaciamiento de la galería parecen depender de la composición del nanosilicato modificado y del disolvente.

“Intercalar” se refiere a un procedimiento mediante el cual el espaciamiento  $d$  se incrementa mediante la incorporación de un modificador, disolvente, o un polímero entre las láminas. Una nanoarcilla modificada tiene un espaciamiento  $d$  que es mayor que aquel para la misma nanoarcilla sin modificar.

“Exfoliar” se refiere a la separación completa de las láminas que constituyen la estructura de la arcilla. Algunas veces hay una exfoliación incompleta en estructuras más pequeñas que tienen múltiples láminas, que se denominan tactoides.

“Disolución de ácido poliámico” (también conocido como ácido poliamídico, poli(ácido ámico), ácido ámico, poliácido ámico, poli(ácido ámico), poli(ácido amídico), ácido poli(ámico), poli(ácido amídico), o ácido poliámico) es una disolución que contiene unidades de ácido ámico que tienen la capacidad de reaccionar con restos orgánicos circundantes para formar grupos imida.

“Poliimida”, como se usa aquí, se refiere a polímeros que comprenden grupos funcionales imida que se repiten, y opcionalmente grupos funcionales adicionales tales como amidas y/o éteres.

“Poliimida” incluye en consecuencia, dentro de su alcance, poliamida imidas y polieterimidas.

El término “inerte” significa que la atmósfera en un recipiente se sustituye por un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno.

“Reciclar” significa que todo o parte del polímero según la presente invención se puede reusar para la utilidad original para la que se obtuvo el polímero. Por ejemplo, si el uso original del polímero como película colada con la ayuda de disolvente para una placa de circuito flexible, todo o parte del polímero se puede reciclar y se puede redisolverse en el disolvente con o sin el uso de monómero o polímero adicional. Reciclar también puede significar que el polímero se puede reusar en parte o completamente mediante otro procedimiento de procesamiento en otra utilidad, tal como una parte moldeada inyectada.

Cuando se afirma aquí que unidades estructurales de restos químicos derivan formalmente de un resto precursor, no hay limitación implícita sobre la reacción química real que se puede usar para producir el resto químico. Por ejemplo, cuando se afirma que un resto químico tal como una polieterimida tiene unidades estructurales derivadas formalmente de un dianhídrido y una diamina, entonces se podría usar cualquier procedimiento conocido para preparar la polieterimida, incluyendo la reacción de un dianhídrido y una diamina, o una reacción de desplazamiento entre especies fenóxido y una imida que posee un grupo desplazable, u otro procedimiento conocido, siendo solamente necesario que el resto químico comprenda unidades estructurales que se pueden representar en el resto precursor señalado.

La presente invención se refiere a películas coladas con la ayuda de disolvente que comprenden un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, y un componente de diamina que comprende 4,4'-diaminodifenilsulfona y p-fenilendiamina, en el que la película tiene: a) un CTE menor que 30 ppm/°C; b) un espesor entre 5 micrómetros y 250 micrómetros, específicamente 0,1 a 250 micrómetros; y, c) contiene menos de 5% de disolvente residual en peso.

La película colada con la ayuda de disolvente según la presente invención se puede obtener de por lo menos una poliimida que tiene una Tg entre 180°C y 450°C. En otra forma de realización, la poliimida tiene una Tg de 190°C o mayor, específicamente 190°C a 500°C, más específicamente 190°C a 400°C. El experto apreciará que la Tg de cualquier poliimida particular puede variar ampliamente dependiendo de factores que incluyen la elección de monómero de dianhídrido, el número de diferentes monómeros de dianhídrido (estructuras frente a unidades), la elección del monómero de diamina, el número de diferentes monómeros diamínicos (estructuras frente a unidades), condiciones del procesamiento durante la producción de la película, tipo de procedimiento de imidación usado para curar el polímero, etc. El experto apreciará la capacidad para crear un polímero que tiene una Tg deseada dentro de cualquier intervalo mencionado anteriormente de Tg, dependiendo de los monómeros usados, el uso de la protección de los extremos, etc.

El tipo de poliimida que constituye la película es de forma similar variable. La presente invención incluye específicamente polímeros y copolímeros al azar y de bloques en todas las combinaciones del uno o más dianhídrido y de la una o más diamina a partir de los cuales se pueden obtener las presentes poliimidadas. Puede estar presente más de un tipo de poliimida, por ejemplo una combinación de una poliamidaimida y una polieterimida, o dos tipos diferentes de polieterimida. También, la presente invención se refiere a películas coladas con la ayuda de disolvente que comprenden una o más películas de poliimida que incluyen otros polímeros seleccionados del grupo que consiste en polímeros termoplásticos amorfos, incluyendo PPSU (polifenilensulfona), PSU (polisulfona), PC (policarbonato), PPO (polifeniléneter), PMMA (polimetacrilato de metilo), ABS (terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), PS (poliestireno), PVC (policloruro de vinilo), resinas termoplásticas cristalinas, incluyendo PFA (perfluoroalcoxicano), MFA (copolímero de TFE (tetrafluoroetileno) y PFVE (éter vinílico perfluorado)), FEP (polímeros de etileno-propileno fluorados), PPS (polisulfuro de fenileno), PEK (poliéter cetona), PEEK (poliéter-éter cetona), ECTFE (copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno), PVDF (polifluoruro de vinilideno), PTFE (politetrafluoroetileno), PET (tereftalato de polietileno), POM (poliacetal), PA (poliamida), UHMW-PE (polietileno de peso molecular ultraelevado), PP (polipropileno), PE (polietileno), HDPE (polietileno de densidad elevada), LDPE (polietileno de baja densidad), y resinas manipuladas avanzadas tales como PBI (polibencimidazol), poli(étersulfona), poli(arilsulfona), polifeniléneteres, polibenzoxazoles, y polibenzotiazoles, así como sus mezclas y copolímeros.

Los CTE medidos de las películas pueden ser una propiedad inherente del material en virtud de la constitución química de los materiales. Como alternativa, el CTE puede ser significativamente menor que el CTE inherente del material de película mediante el uso de aditivos y o mediante la realización de etapas de procesamiento adicionales. El CTE de la película colada con la ayuda de disolvente permite que la película funcione en su utilidad pretendida. Por ejemplo, para una placa de circuito flexible, el CTE puede ser suficientemente próximo al de la capa conductora metálica adyacente que la película es capaz de servir su utilidad pretendida como sustrato dieléctrico, una capa en un laminado y/o un revestimiento para una placa de circuito flexible. En formas de realización separadas, el CTE es menor que 30 ppm/°C, o menor que 20 ppm/°C. Según otras formas de realización, la película tiene un CTE de por lo menos 5 ppm/°C. La película también puede tener un CTE de 5 a 30 ppm/°C, y más específicamente, el coeficiente de dilatación térmica es 10 ppm/°C a 30 ppm/°C, e incluso más específicamente 10 ppm/°C a 20 ppm/°C.

Como alternativa, el CTE de la película se ajusta para equipararlo a un material sustrato en el que está colocada. En una forma de realización, la película tiene un CTE que está dentro de  $\pm 20$  ppm/°C del CTE del cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, un material cerámico, o un polímero, específicamente en  $\pm 20$  ppm/°C del CTE de cobre, silicio, aluminio, oro, plata, o níquel. En otra forma de realización, la película tiene un CTE que está dentro de  $\pm 15$  ppm/°C del coeficiente de dilatación térmica de cobre, silicio, aluminio, oro, plata, o níquel, específicamente cobre.

En una característica ventajosa, se ha encontrado que el CTE de las películas es muy estable. Por ejemplo, la película, tras la laminación a un sustrato a una temperatura de 250 a 450°C, tiene un CTE dentro de  $\pm 10$  ppm/°C del CTE de la película antes de la laminación.

El espesor de las películas puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación de uso final, del procedimiento para obtener la película, del contenido de sólidos de la disolución de colada, por nombrar unos pocos de los parámetros diana. El espesor puede variar de 0,1 micrómetros hasta 250 micrómetros.

La película final colada con la ayuda de disolvente puede contener disolvente residual y todavía puede ser capaz de funcionar para su fin pretendido. La cantidad mínima de disolvente residual será el contenido máximo de disolvente residual bajo el cual la película todavía funcionará para su utilidad pretendida. Por otro lado, las películas coladas con la ayuda de disolvente también pueden contener un contenido de disolvente residual tan bajo como sea posible

de lograr. Por ejemplo, el disolvente es caro y puede ser medioambientalmente dañino. Minimizando las cantidades de disolvente contenidas en el producto final, se puede lograr tanto ahorros de coste como una mejora de las condiciones medioambientales. El contenido de disolvente residual será menor que 5% del peso total de la película. En otra forma de realización, la cantidad de disolvente residual será menor que 1% del peso total de la película.

Los disolventes que se pueden usar en el procedimiento incluyen cualquier disolvente con el que se puede obtener una película colada con la ayuda de disolvente. El disolvente puede ser un buen disolvente para poliimidas, teniendo por ejemplo un punto de ebullición relativamente elevado para facilitar la formación de la película en disolución o la desvolatilización directa vía extrusión. El disolvente para la formación de la película puede ser el mismo que el usado para obtener una disolución de ácido poliámico descrita más abajo. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, N-metilpirrolidinona (NMP), tricloroetano, N,N-dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), sulfolano, tetrahidrofurano (THF), benzofenona, ciclohexanona, fenol, mezclas de o-, p- y m-cresoles, mezclas de cresílico con fenol, etilfenoles, isopropilfenoles, terc-butilfenoles, xilenoles, mesitoles, clorofenoles, diclorofenoles, tales como orto-diclorobenceno (o-DCB), fenilfenoles, un éter monoalquílico de etilenglicol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoalquílico de dietilenglicol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquílico, un éter monoarílico de glicol, un éter monoarílico de propilenglicol, N,N-dimetilformamida, tetrametilurea, fenoxietanol, éter fenílico de propilenglicol, anisol, veratrol, o-diclorobenceno, clorobenceno, tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, piridina, N-ciclohexilpirrolidinona, lactato de etilo, un líquido iónico y mezclas que contienen uno o más de estos disolventes. Los líquidos iónicos incluyen generalmente sales que tienen un punto de fusión que es relativamente bajo (por debajo de 100°C). Los ejemplos de líquidos iónicos incluyen, pero no se limitan a, sales a base de amonio, imidazolio, fosfonio, piridinio, pirrolidinio, y sulfonio. Las contraiones en tales líquidos pueden incluir, pero no se limitan a los siguientes: bromuros, cloruros, tetrafluoroboratos, acetatos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, metanosulfatos, nitratos, tiocianatos, y sus combinaciones.

El experto apreciará que el disolvente específico usado depende de muchos factores, incluyendo la solubilidad de la poliimida y de los monómeros precursores en un disolvente, y de la volatilidad del disolvente, por ejemplo.

Las películas coladas con la ayuda de disolvente según la presente invención se pueden obtener mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Las siguientes patentes asignadas a GE describen procedimientos genéricos para obtener películas coladas con la ayuda de disolvente y disolución de colada: 4.115.341; 4.157.996; 4.307.226; 4.360.633; 4.374.972; y 3.847.867. Un procedimiento de fabricación puede implicar las siguientes etapas: formar una disolución de ácido poliámico que comprende el producto de ácido poliámico de un componente monomérico que comprende uno o más dianhídridos y una o más diaminas orgánicas disueltos por lo menos parcialmente en un sistema de disolvente; colar la disolución de ácido poliámico sobre un sustrato, de manera que la disolución de ácido poliámico toma una forma que tiene una longitud, anchura y profundidad sobre la superficie del sustrato; eliminar el disolvente, y curar la disolución de ácido poliámico, por ejemplo calentando la película colada durante un tiempo y a una temperatura eficaces para formar una película que tiene un CTE menor que 70 ppm/°C, específicamente menor que 60 ppm/°C, y un espesor de 0,5 micrómetros a 250 micrómetros, específicamente 0,1 a 250 micrómetros.

Como alternativa, el procedimiento puede comprender obtener una película colada con la ayuda de disolvente, que comprende: preparar una disolución de colada que comprende una disolución de ácido poliámico formada por un componente monomérico en forma de un ácido poliámico, y un componente disolvente; colar una película de la disolución de colada sobre una base soporte; eliminar el disolvente de la película colada durante un período de tiempo predeterminado para formar una película de poliimida colada con la ayuda de disolvente que tiene un CTE menor que 70 ppm/°C, específicamente menor que 60 ppm/°C, y un espesor entre 0,1 micrómetros a 250 micrómetros, específicamente entre 5 a 250 micrómetros; y llevar a cabo una etapa adicional del procedimiento sobre la película colada con ayuda de disolvente para reducir el CTE de la película por debajo de 30 ppm/°C.

La disolución de ácido poliámico se puede preparar mezclando uno o más dianhídridos, agua, y un disolvente, agitando hasta que se disuelva el uno o más componente de dianhídrido. Después, la una o más diaminas monoméricas se pueden añadir, y la disolución se agita hasta que se disuelven las aminas. Los componentes que constituyen el componente de dianhídrido y el componente de diamina pueden incluir 1, 2, 3, 4, 5, ó más dianhídridos y diaminas diferentes. El alcance de la presente invención pretende incluir específicamente todas las permutaciones, y combinaciones del número y variedad de monómeros de dianhídrido y de diamina. Por ejemplo, en una forma de realización, la disolución de ácido poliámico estará formada de dos dianhídridos diferentes y dos diaminas diferentes. En otra forma de realización, uno del uno o más dianhídridos es ODPa.

En general, el componente de amina orgánica se puede incluir en una cantidad de 0,5 moles a 2,0 moles, o, más particularmente, de 1 a 1,3 moles, por mol de componente de dianhídrido. Cuando se incluye más de un compuesto en un componente de la presente disolución, las partes, moles u otra cantidad de tal componente se toman como la suma de las partes, moles o tal otra cantidad, respectivamente, de cada compuesto incluido en tal componente. De este modo, por ejemplo, el contenido total de amina se calcula añadiendo las cantidades equivalentes de cada diamina en el componente amínico, por ejemplo  $2(\text{número de moles de la } 1^{\text{a}} \text{ diamina}) + 2(\text{número de moles de la } 2^{\text{a}} \text{ diamina}) = \text{equivalentes totales de amina}$ .

De forma similar se calcula el contenido total de anhídrido. Se puede usar un ligero exceso de amina para proporcionar flexibilidad adicional o reticulación posible a la película. Se ha encontrado que el esmalte de poliimida puede tener de 5 a 500 unidades de producto de reacción de dianhídrido-diamina que se repiten, y preferiblemente de 10 a 200. También pueden estar presentes grupos terminales amino y ácido ftálico o anhídrido ftálico, o diversos grupos terminales adecuados.

La experiencia ha demostrado que se debería utilizar suficiente disolvente para proporcionar un contenido de sólidos para proporcionar una disolución con una viscosidad trabajable para la agitación y manipulación. En una forma de realización, el contenido de sólidos será de 1-65% en peso. En otras formas de realización, el contenido de sólidos será de 1-40%, 1-30%, 1-25%, 1-15%, o 1-12,5% en peso.

Las disoluciones que tienen relaciones elevadas de agentes reaccionantes monoméricos a componente de disolvente orgánico minimizarán ventajosamente la cantidad de disolvente orgánico liberada durante la formación subsiguiente y curado de las resinas de polieterimida como en la fabricación de película colada con la ayuda de disolvente. Tales disoluciones que tienen cantidades elevadas de agentes reaccionantes monoméricos pueden tener mayores viscosidades que las deseadas para algunas películas coladas con la ayuda de disolvente. Típicamente, la inclusión de agua disminuye la viscosidad de la disolución. Una disminución dada en la viscosidad se puede efectuar usando una menor cantidad de agua añadida con respecto a la cantidad de componente de disolvente orgánico añadido que se requeriría para efectuar la misma disminución de la viscosidad.

El agua puede ser parte o no de la disolución de ácido poliámico. El agua puede estar presente en cualquier cantidad hasta la cantidad máxima a la que la disolución está sustancialmente libre de precipitado. Aunque el agua es miscible con el componente de disolvente orgánico en sustancialmente todas las proporciones, la inclusión de demasiada agua en la disolución monomérica presente da como resultado la formación de precipitado u otra fase plural. La cantidad de agua que puede estar presente depende de los componentes particulares de dianhídrido y de diamina, del componente de disolvente orgánico particular, y de la relación en peso de agentes reaccionantes monoméricos a disolvente orgánico.

Ventajosamente, las presentes disoluciones de ácido poliámico pueden incluir los agentes reaccionantes monoméricos en una cantidad combinada de 40 o más por ciento en peso, por ejemplo de 40 a 75 o más por ciento en peso, basado en el peso de la disolución. En general, tales disoluciones con contenido elevado de monómeros, incluyendo agua según se requiera, pueden tener viscosidades adecuadas en el intervalo de temperatura de, por ejemplo, 15°C a 200°C, usado normalmente para obtener películas coladas con la ayuda de disolvente.

Las disoluciones que incluyen agua se preparan más fácilmente añadiendo los componentes reaccionantes monoméricos con agitación a la disolución del agua y del componente de disolvente orgánico. La preparación de la disolución se acelera generalmente a temperaturas elevadas.

Se puede añadir un aditivo a las disoluciones de ácido poliámico a fin de reducir el CTE por debajo del CTE que tendría el material sin el aditivo. Estos aditivos incluyen aquellos que ayudarán a reducir el CTE de la película colada con la ayuda de disolvente, y aquellos que pueden ayudar a producir otra propiedad deseable en las presentes películas. Estos ingredientes se pueden usar en cualquier cantidad para proporcionar la propiedad deseada en proporciones de 0,001 a 60 partes de aditivo, por 100 partes en peso de poliimida. Como alternativa, estos aditivos se pueden añadir en cantidades de 0,01 a 30 partes de aditivo, y más particularmente de 0,1 a 10 partes de aditivo por 100 partes en peso de poliimida.

Los tipos de aditivos que se pueden emplear para reducir el CTE de una película de poliimida colada con la ayuda de disolvente incluyen silicatos nanocompuestos modificados (nanoarcillas) y precursores de nanopartículas solubles tales como aluminio(acetilacetato)<sub>3</sub>.

Una nanoarcilla se puede añadir directamente a la composición de ácido poliámico después de que se forma. También se ha encontrado que la poliimida se puede solubilizar fácilmente en una disolución de nanocompuesto exfoliado, y que la exfoliación se puede mantener tras la eliminación del disolvente mediante desvolatilización o precipitación en un no disolvente. Los materiales de poliimida-nanocompuesto resultantes se pueden conformar en películas vía colada en disolución o extrusión en fundido. Las películas resultantes tienen una Tg elevada y un bajo CTE.

Además, se ha encontrado que la polimerización de una diamina y un dianhídrido en presencia de nanosilicatos orgánicamente modificados da como resultado una buena dispersión de la nanocarga modificada. El material compuesto de poliimida nanocargado se puede conformar en películas mediante extrusión en fundido o colada en disolución para dar una película de poliimida con bajo CTE y Tg elevada.

Las nanoarcillas exfoliadas se usan muy habitualmente. La exfoliación, por ejemplo mediante tratamiento con ultrasonidos, se lleva a cabo en un sistema de disolvente. Por ejemplo, la exfoliación se lleva a cabo en una composición que comprende de 10 a 90% en peso de la nanoarcilla y de 10 a 90% en peso del sistema de disolvente. La exfoliación se puede llevar a cabo antes de la adición a la disolución de ácido poliámico, tras la



adición a la disolución de ácido poliámico, o antes de hacer reaccionar el componente de dianhídrido y el componente de diamina orgánica en el sistema de disolvente. Alternativamente, la adición de un polímero de peso molecular elevado a la disolución de nanosilicato exfoliado da como resultado nanocompuestos exfoliados con Tg elevada. Estos materiales se pueden conformar en películas mediante colada en disolución para dar una película de poliimida con bajo CTE. En una forma de realización, la homogeneización del nanosilicato modificado en el disolvente seleccionado es seguida por el tratamiento con ultrasonidos. El tratamiento con ultrasonidos se puede realizar en un procedimiento discontinuo o continuo. En el procedimiento discontinuo, la mezcla de silicato modificado/disolvente homogeneizada se coloca en contacto con la fuente de ultrasonidos. La mezcla se agita bien para asegurar el tratamiento uniforme con ultrasonidos de toda la mezcla. En el procedimiento continuo, la mezcla de nanosilicato modificado/disolvente se hace fluir a través de la zona de ultrasonidos a una velocidad dada. La mezcla de nanosilicato modificado/disolvente se agita bien para asegurar una dispersión uniforme del nanosilicato. Tanto en el procedimiento discontinuo como en el continuo, las condiciones de tratamiento de ultrasonidos requeridas para la exfoliación (es decir, caudal, potencia de ultrasonidos, tiempo del tratamiento de ultrasonidos) depende del tipo de modificador usado, del disolvente, del tamaño del lote, de la configuración y tamaño de la fuente de ultrasonidos, y de la temperatura a la que tiene lugar el tratamiento con ultrasonidos. La intercalación y exfoliación de las partículas de nanosilicato se puede observar vía difracción de rayos X (XRD) de la disolución resultante. La exfoliación se puede observar más directamente combinando la disolución de nanosilicato tratada con ultrasonidos con una disolución de poliimida, eliminando el disolvente mediante evaporación o precipitación, colando o prensando una película, y llevando a cabo el análisis de TEM.

Los nanosilicatos se pueden exfoliar de tal forma que el espaciamiento  $d$  de los materiales es mayor que el que tendría el material, excepto por la etapa de exfoliación. Según la presente invención, el espaciamiento  $d$  puede ser cualquiera que sea mayor que el nanosilicato sin modificar que reducirá el CTE de la película de poliimida. Según formas de realización alternativas, los nanosilicatos modificados tendrán espaciamientos  $d$  mayores que 15, 20, 25, 30, 40, 50, y 75 Angstroms.

Se ha encontrado que el uso de nanoarcillas, particularmente nanoarcillas exfoliadas, proporciona ventajas inesperadas. Las películas que comprenden una nanoarcilla pueden tener un menor CTE que una película de la misma composición sin la nanoarcilla. Como alternativa, o además, las películas que comprenden una nanoarcilla pueden tener una Tg que es la misma que una película de la misma composición sin la nanoarcilla. Una película que comprende una nanoarcilla también puede ser transparente. La cantidad de nanoarcilla usada en la película variará, dependiendo de las propiedades de la película deseadas. Por ejemplo, la película puede comprender de 0,1 a 10% en peso de nanoarcilla, específicamente 1 a 10% en peso de nanoarcilla, basado en el peso total de la película.

El nanosilicato puede tener un modificador orgánico con funcionalidad catiónica, y puede ser térmicamente estable a las temperaturas de procesamiento de formación de las películas.

Una metodología general para obtener películas coladas con la ayuda de disolvente según este procedimiento implica dispersar la arcilla modificada mediante ultrasonidos o mezclamiento con cizallamiento elevado en el disolvente escogido (por ejemplo, DMAc). La dispersión de arcilla se formula para que esté en el intervalo de 1-15% de sólidos en peso, o más particularmente, 1-5% de sólidos en peso. Los monómeros, por lo menos un monómero de dianhídrido y por lo menos un monómero de diamina, se añaden a la dispersión de arcilla para formar una disolución de ácido poliámico modificada. También, en lugar de añadir ácido poliámico a la dispersión de arcilla, las poliimidias solubles completamente imidadas se pueden disolver en disolventes tales como DMAc y NMP en el intervalo de 5-25% de sólidos en peso, por ejemplo 10% en peso. En otra forma de realización, una disolución al 10% en peso de la película seca en dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona tiene una viscosidad inherente mayor que 0,05 dl/g. La disolución de poliimida se puede combinar entonces con la dispersión de arcilla y se puede colar como antes.

Otro aditivo que se puede emplear para reducir el CTE de la película de poliimida colada con la ayuda de disolvente son nanopartículas de óxido metálico, que se pueden formar a partir de un precursor organometálico. Las nanopartículas de óxido metálico se pueden generar in situ descomponiendo un precursor organometálico. Un ejemplo de tal material es aluminio(acetilacetato)<sub>3</sub> (Al(acac)<sub>3</sub>). La termólisis de Al(acac)<sub>3</sub> produce óxido de aluminio. Cuando se realiza en disolución diluida (disolvente de pequeña molécula o masa fundida polimérica), se forman nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Seleccionando una carga de 1% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el polímero final, el precursor se puede añadir por adelantado a la polimerización de los monómeros de dianhídrido y de diamina, específicamente anhídrido oxidiftálico y diaminodifenilsulfona. El polímero resultante, cargado con nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostró un CTE reducido en más de 15% en comparación con una muestra de control que no tiene cargas.

Además del precursor organometálico que se añade a la polimerización, el precursor se puede mezclar en disolvente con la disolución de ácido poliámico, o poliimida soluble acabada, o se puede mezclar y extruir con el polímero acabado para producir un sistema con cargas. Los materiales en disolución se pueden colar como películas, y se pueden curar para dar la película con cargas. Otros precursores organometálicos adecuados incluyen complejos de metal(acac), y precursores cerámicos tales como sulfuro de molibdeno.

Otras clases de aditivos que se pueden usar para proporcionar una propiedad deseable distinta de, o además de

reducir el CTE de una película de poliimida, incluyen cargas y refuerzos, por ejemplo fibra de vidrio, vidrio molido, perlas de vidrio, copos y similares. Se pueden añadir minerales tales como talco, wollastonita, mica, caolín, o arcilla montmorillonítica, sílice, sílice pirolizada, perlita, cuarzo, y barita. Las composiciones también se pueden modificar con cantidades eficaces de cargas inorgánicas, tales como, por ejemplo, fibras y nanotubos de carbono, fibras de vidrio, fibras metálicas, polvos metálicos, carbón conductor, y otros aditivos, incluyendo refuerzos de nanoescala.

En algunos casos, se puede añadir un óxido metálico a los polímeros de la presente invención. En algunos casos, el óxido metálico puede mejorar además el comportamiento de resistencia a la llama (FR) al disminuir la liberación de calor e incrementar el tiempo hasta la liberación pico de calor. Es de señalar el dióxido de titanio. Otros óxidos metálicos incluyen óxidos de cinc, óxidos de boro, óxidos de antimonio, óxidos de hierro, y óxidos de metales de transición. En algunos casos, se pueden desear óxidos metálicos que son blancos. Los óxidos metálicos se pueden usar solos o en combinación con otros óxidos metálicos. Los óxidos metálicos se pueden usar en cualquier cantidad eficaz, en algunos casos de 0,01 a 20% en peso del polímero.

Otros aditivos útiles incluyen supresores del humo, tales como sales de boratos metálicos, por ejemplo borato de cinc, borato de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, u otras sales de boratos. Adicionalmente, pueden ser útiles otros compuestos que contienen boro, tales como ácido bórico, ésteres de borato, óxidos de boro, y otros compuestos oxigenados de boro. Adicionalmente se pueden emplear otros aditivos pirorretardantes, tales como fosfatos de arilo y compuestos aromáticos bromados, incluyendo polímeros que contienen enlaces hechos de compuestos arílicos bromados. Los ejemplos de compuestos aromáticos halogenados son resinas fenoxi bromadas, poliestirenos halogenados, imidas halogenadas, policarbonatos bromados, resinas epoxídicas bromadas y sus mezclas.

En algunos casos, puede ser deseado tener composiciones pirorretardantes que están esencialmente libres de átomos de halógeno, especialmente bromo y cloro. Esencialmente libre de átomos de halógeno significa que, en algunas formas de realización, la composición tiene menos de 3% de halógeno, específicamente cloro y/o bromo, en peso de la composición, y en otras formas de realización menos de 1% en peso de la composición contiene átomos de halógeno, específicamente cloro y/o bromo. La cantidad de átomos de halógeno se puede determinar mediante análisis químico normal.

La composición también puede incluir opcionalmente un fluoropolímero en una cantidad de 0,01 a 5,0% de fluoropolímero en peso de la composición. El fluoropolímero se puede usar en cualquier cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo a la composición de resina. Algunos ejemplos de fluoropolímeros adecuados, y los procedimientos para obtener tales fluoropolímeros, se exponen, por ejemplo, en las patentes US n<sup>os</sup> 3.671.487, 3.723.373 y 3.383.092. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros alfa-olefínicos fluorados. La expresión "monómero alfa-olefínico fluorado" significa un monómero alfa-olefínico que incluye por lo menos un sustituyente de átomo de flúor. Algunos de los monómeros alfa-olefínicos fluorados adecuados incluyen, por ejemplo, fluoroetilenos tales como, por ejemplo,  $CF_2=CF_2$ ,  $CHF=CF_2$ ,  $CH_2=CF_2$ , y  $CH_2=CHF$  y fluoropropilenos tales como, por ejemplo,  $CF_3CF=CF_2$ ,  $CF_3CF=CHF$ ,  $CF_3CH=CF_2$ ,  $CF_3CH=CH_2$ ,  $CF_3CF=CHF$ ,  $CHF_2CH=CHF$ , y  $CF_3CF=CH_2$ .

Algunos de los copolímeros alfa-olefínicos fluorados adecuados incluyen copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de dos o más monómeros alfa-olefínicos fluorados tales como, por ejemplo, poli(tetrafluoroetileno-hexafluoroetileno), y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros fluorados y uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados que son copolimerizables con los monómeros fluorados, tales como, por ejemplo, copolímeros de poli(tetrafluoroetileno-propileno). Los monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros alfa-olefínicos tales como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno, monómeros de acrilato tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y similares, prefiriéndose homopolímero de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

Otros aditivos que se pueden añadir a las películas coladas con la ayuda de disolvente incluyen antioxidantes tales como fosfitos, fosfonitos, y fenoles impedidos. Como aditivos útiles, son de señalar estabilizantes que contienen fósforo, incluyendo fosfito de triarilo y fosfonatos de arilo. También se pueden emplear compuestos que contienen fósforo difuncionales. Se prefieren los estabilizantes con un peso molecular de 300 Daltons o más. En otros casos, son útiles estabilizantes que contienen fósforo con un peso molecular mayor o igual a 500 Daltons. Los estabilizantes que contienen fósforo están presentes típicamente en la composición a 0,05-0,5% en peso de la formulación. También se pueden emplear colorantes así como estabilizantes de la luz y absorbentes de UV. También se contemplan auxiliares del flujo y compuestos de liberación del molde. Los ejemplos de agentes de liberación del molde son ésteres de ácidos alquilcarboxílicos, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, triestearato de glicerina, y diestearato de etilenglicol. Los agentes de liberación del molde están presentes típicamente en la composición a 0,05-0,5% en peso de la formulación. Los agentes de liberación del molde preferidos tendrán un peso molecular elevado, típicamente mayor que 300 Daltons, para evitar la pérdida del agente de liberación a partir de la mezcla polimérica fundida durante el procesamiento en estado fundido.

Las composiciones usadas para formar los artículos según la presente invención también pueden incluir diversos

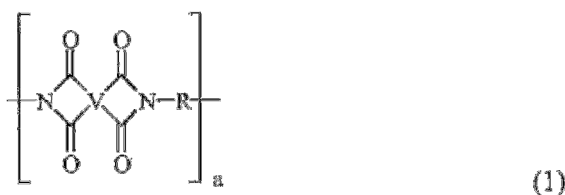
aditivos tales como agentes nucleantes, clarificantes, de rigidez, y/o de velocidad de cristalización. Estos agentes se usan en una materia convencional y en cantidades convencionales.

5 Las composiciones se pueden mezclar con los ingredientes mencionados anteriormente mediante una variedad de procedimientos que implican el mezclamiento íntimo de los materiales con cualesquiera aditivos adicionales deseados en la formulación. Un procedimiento preferido incluye el mezclamiento en disolución, aunque se puede utilizar el mezclamiento en fundido después de que se obtiene la película colada con la ayuda de disolvente. Los ejemplos ilustrativos de equipo usado en tales procedimientos de procesamiento en fundido incluyen extrusoras co-giratorias y contra-giratorias, extrusoras de un solo tornillo, co-amasadoras, procesadoras de paquete de discos, y otros diversos tipos de equipo de extrusión.

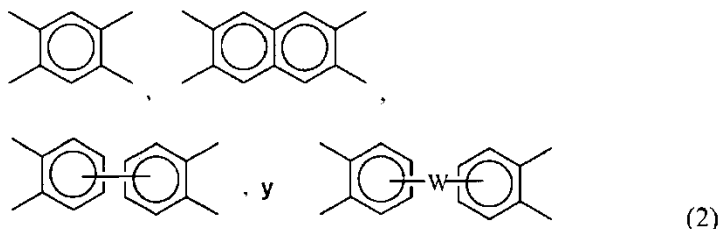
10 Las disoluciones de revestimiento líquidas se pueden formar usando las composiciones de poliimida descritas anteriormente, así como disoluciones formadoras de película. Las disoluciones de revestimiento líquidas tienen muchos usos variados. Las disoluciones de revestimiento se pueden aplicar a una variedad de sustratos usando cualquier procedimiento de revestimiento adecuado, por ejemplo inmersión, cepillado, pulverización, frotado y similar, y después se pueden calentar para evaporar el sistema de disolvente y formar revestimientos resinosos de polieterimida curados. La temperatura se incrementa preferiblemente de forma gradual para producir revestimientos resinosos lisos. La polimerización y el curado transcurren ventajosamente a una temperatura de 125°C a 300°C o más.

15 La disolución de ácido poliámico también se puede usar como disolución de revestimiento, que se puede aplicar inmediatamente con la preparación, o se puede almacenar antes del uso. En general, el período de almacenamiento máximo se puede obtener almacenando las disoluciones bajo un manto de nitrógeno en ausencia de luz.

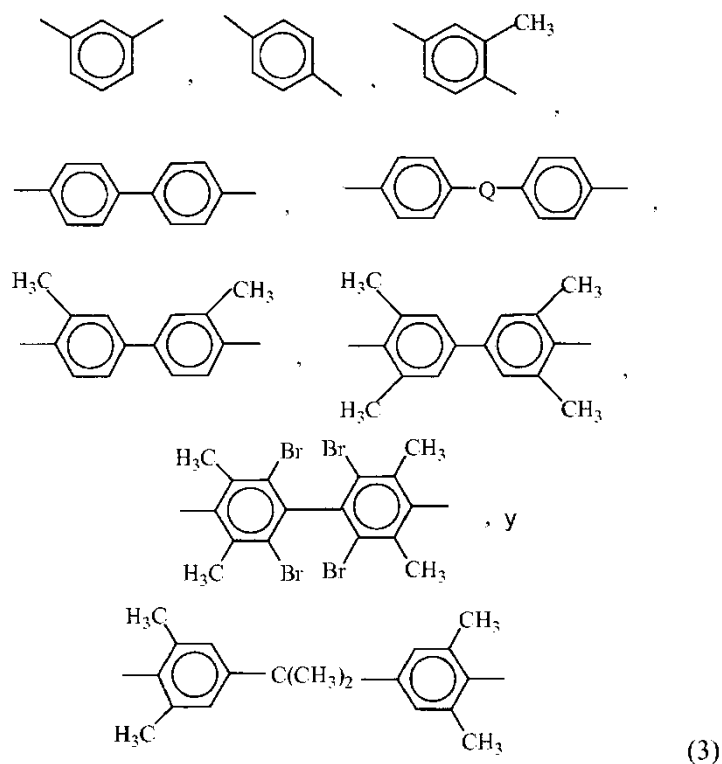
20 Otros polímeros usados para obtener las películas coladas con ayuda de disolvente y los revestimientos son poliimididas y, en algunos casos específicos, polieterimididas. Las poliimididas tienen la fórmula general (1):



30 en la que a es mayor que 1, típicamente 10 a 1.000 o más, o más específicamente 10 a 500; y en la que V es un enlazador tetravalente sin limitación, en tanto que el enlazador no impida la síntesis o uso de la poliimida. Los enlazadores adecuados incluyen, pero no se limitan a: (a) grupos monocíclicos o policíclicos saturados, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen 5 a 50 átomos de carbono, (b) grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que tienen 1 a 30 átomos de carbono; o combinaciones que comprenden por lo menos uno de los anteriores. Las sustituciones y/o enlazadores adecuados incluyen, pero no se limita a, éteres, epóxidos, amidas, ésteres, y combinaciones que comprenden por lo menos uno de los anteriores. Por lo menos una parte de los enlazadores V contiene una parte derivada de un bisfenol. Los enlazadores incluyen deseablemente, pero sin limitarse a, radicales aromáticos tetravalentes de estructuras (2):

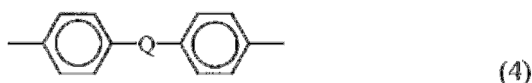


40 en las que W es un resto divalente que incluye -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (siendo y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquilenos, o un grupo de la fórmula -O-Z-O-, en la que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en el que Z incluye, pero no se limita a, radicales divalentes de fórmulas (3):



en las que Q incluye, pero no se limita a, un resto divalente que incluye -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (siendo y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquileo.

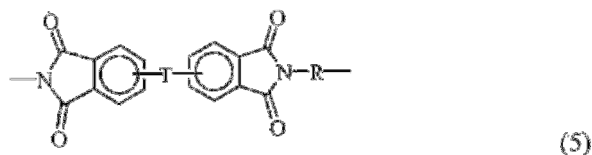
R en la fórmula (1) incluye, pero no se limita a, radicales orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos tales como: (a) radicales de hidrocarburos aromáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono, y sus derivados halogenados; (b) radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada que tienen 2 a 20 átomos de carbono; (c) radicales cicloalquilénicos que tienen 3 a 20 átomos de carbono; o (d) radicales divalentes de la fórmula general (4):



en la que Q incluye, pero no se limita a, un resto divalente que incluye -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (siendo y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquileo.

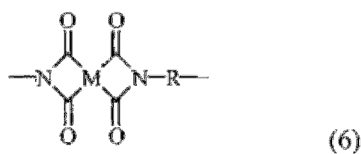
Las clases ejemplares de poliimidas incluyen poliamidimidias y polieterimidias, particularmente aquellas polieterimidias que son procesables en fundido, tales como aquellas cuya preparación y propiedades se describen en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.803.085 y 3.905.942.

Las resinas de polieterimida ejemplares comprenden más de 1, típicamente 10 a 1.000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de la fórmula (5):



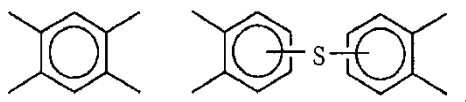
en la que T es -O- o un grupo de la fórmula -O-Z-O-, en la que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en la que Z incluye, pero no se limita a, radicales divalentes de fórmula 10 como se define anteriormente.

En una forma de realización, la polieterimida puede ser un copolímero que, además de las unidades eterimidicas descritas anteriormente, contiene adicionalmente unidades estructurales poliimidicas de la fórmula (6):

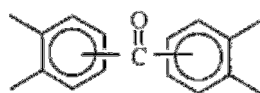


en la que R es como se define previamente para la fórmula (6), y M incluye, pero no se limita a, radicales de las siguientes fórmulas:

5

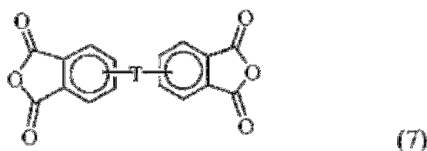


y



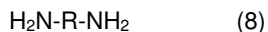
10

La polietierimida se puede preparar mediante diversos procedimientos, incluyendo, pero sin limitarse a, la reacción de un bis(anhídrido de éter) aromático de la fórmula (7):



15

con una diamina orgánica de la fórmula (8):



20

en la que R y T se definen en relación a las fórmulas (1) y (5).

Los ejemplos de bis(anhídridos de éter) aromáticos y diaminas orgánicas específicos se describen, por ejemplo, en la patente U.S. n<sup>os</sup> 3.972.902 y 4.455.410. Los ejemplos ilustrativos de moléculas de dianhídrido incluyen:

25

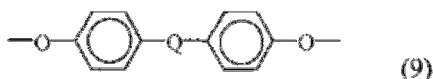
- dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difeniléter;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzeno;
- dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzeno;
- dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzeno;
- dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzeno;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico;
- dianhídridos naftálicos, tales como dianhídrido 2,3,6,7-naftálico, etc.;
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfónicotetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilétertetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-dimetildifenilsilanotetracarboxílico;
- dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;

50

- dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;  
dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilpropano;  
dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido de óxido de bis(ftálico)fenilsulfina;  
5 dianhídrido p-fenilen-bis(trifenilftálico);  
dianhídrido m-fenilen-bis(trifenilftálico);  
dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difeniléter;  
dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difenilmetano;  
10 dianhídrido de 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano;  
dianhídrido 4,4'-oxidiftálico;  
dianhídrido piromelítico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico;  
dianhídrido de 4',4'-bisfenol A;  
dianhídrido hidroquinona diftálico;  
15 dianhídrido de 6,6'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno];  
dianhídrido de 7,7'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi[2H-1-benzopirano];  
dianhídrido de 1,1'-bis[1-(3,4-dicarboxifenoxi)-2-metil-4-fenil]ciclohexano;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfurotetracarboxílico;  
20 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfóxidotetracarboxílico;  
dianhídrido 4,4'-oxidiftálico;  
dianhídrido 3,4'-oxidiftálico;  
dianhídrido 3,3'-oxidiftálico;  
dianhídrido 3,3'-benzofenonatetracarboxílico;  
25 dianhídrido 4,4'-carbonildiftálico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetanotetracarboxílico;  
dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)propano);  
dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)hexafluoropropano);  
dianhídrido (3,3',4,4'-difenil)fenilfosfinatetracarboxílico;  
30 dianhídrido (3,3',4,4'-difenil)fenil(óxido de fosfina)tetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-dicloro-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-dimetil-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-diciano-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-dibromo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
35 dianhídrido 2,2'-diyodo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-trifluorometil-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-metil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-2-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-3-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
40 dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-fenil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido de 4,4'-bisfenol A;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfóxidotetracarboxílico;  
dianhídrido 4,4'-carbonildiftálico;  
45 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetanotetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1,3-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico,

y todos sus isómeros, así como también una combinación de los anteriores.

- 50 Los bis(anhídridos de éter) se pueden preparar mediante la hidrólisis, seguido de deshidratación, del producto de reacción de un fenil dinitrilo nitrosustituido con una sal metálica de un compuesto bisfenólico (por ejemplo, BPA) en presencia de un disolvente dipolar aprótico. Una clase ejemplar de bis(anhídridos de éter) aromáticos incluidos por la fórmula (7) anterior incluye, pero no se limita a, compuestos en los que T tiene la fórmula (9):



- 55 y los enlaces de éter, por ejemplo, están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y mezclas que comprenden por lo menos uno de los anteriores, y en la que Q es como se define anteriormente.

- 60 Se puede emplear un compuesto de diamina. Los ejemplos de compuestos adecuados son:

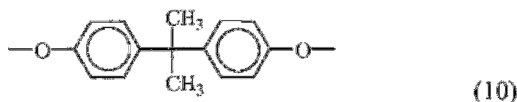
m-fenilendiamina;  
p-fenilendiamina;

- 5 2,4-diaminotolueno;  
2,6-diaminotolueno;  
m-xililendiamina;  
p-xililendiamina;  
bencidina;  
3,3'-dimetilbencidina;  
3,3'-dimetoxibencidina;  
1,5-diaminonaftaleno;  
10 bis(4-aminofenil)metano;  
bis(4-aminofenil)propano;  
sulfuro de bis(4-aminofenilo);  
bis(4-aminofenil)sulfona;  
éter bis(4-aminofenílico);  
15 4,4'-diaminodifenilpropano;  
4,4'-diaminodifenilmetano(4,4'-metilendianilina);  
sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo;  
4,4'-diaminodifenilsulfona;  
éter 4,4'-diaminodifenílico(4,4'-oxidianilina);  
20 1,5-diaminonaftaleno;  
3,3'dimetilbencidina;  
3-metilheptametilendiamina;  
4,4-dimetilheptametilendiamina;  
2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno]-6,6'-diamina;  
25 3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi[2H-1-benzopiran]-7,7'-diamina;  
1,1-bis[1-amino-2-metil-4-fenil]ciclohexano,

y sus isómeros, así como mezclas que comprenden por lo menos uno de los anteriores.

- 30 De forma deseable, los compuestos diamínicos son diaminas aromáticas, especialmente m- y p-fenilendiamina, y mezclas que comprenden por lo menos una de las anteriores.

- 35 En una forma de realización, la resina de polieterimida comprende unidades estructurales según la fórmula 12 en la que cada R es independientemente p-fenileno o m-fenileno, o una mezcla que comprende por lo menos uno de los anteriores, y T es un radical divalente de la fórmula (10):

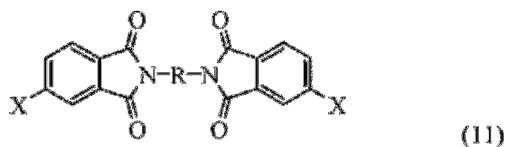


- 40 Includidos entre los muchos procedimientos para obtener las poliimidas, particularmente polieterimidas, están aquellos descritos en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 3.847.867, 3.850.885, 3.852.242, 3.855.178, 3.983.093, y 4.443.591.

- 45 Las reacciones se pueden llevar a cabo empleando disolventes, por ejemplo o-diclorobenceno, m-cresol/tolueno, y similares, para efectuar una reacción entre el anhídrido de fórmula (7) y la diamina de fórmula (8), a temperaturas de 100°C a 250°C. También se pueden emplear en la reacción agentes que detienen la cadena y agentes que ramifican la cadena.

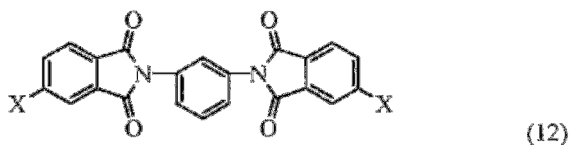
- 50 Cuando se usan copolímeros de poliimida de subunidades que contienen éter y que no contienen éter, se usa un dianhídrido, tal como anhídrido piromelítico, en combinación con el bis(anhídrido de éter). Las poliimidas se pueden preparar opcionalmente a partir de la reacción de un bis(anhídrido de éter) aromático con una diamina orgánica en la que la diamina está presente en la mezcla de reacción en un exceso molar menor o igual a 0,2. En tales condiciones, la resina de polieterimida puede tener menor o igual a 15 microequivalentes por gramo (µeq/g) de grupos valorables con ácido, o más específicamente menor o igual a 10 microequivalentes/g de grupos valorables con ácido, como se muestra mediante valoración con disolución clorofórmica con una disolución de ácido bromhídrico al 33 por ciento en peso (% en peso) en ácido acético glacial. Los grupos valorables con ácido son esencialmente debido a grupos terminales amínicos en la resina de polieterimida.

- 55 Una vía para la síntesis de poliimidas transcurre a través de una bis(4-haloftalimida) que tiene la siguiente estructura (11):



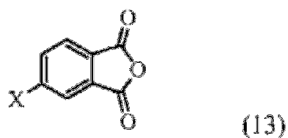
en la que R es como se describe anteriormente, y X es un halógeno. La bis(4-haloftalimida) en la que R es un grupo 1,3-fenilo (12) es particularmente útil.

5



Las bis(4-haloftalimidias) (11) y (12) se forman típicamente mediante la condensación de aminas, por ejemplo 1,3-diaminobenceno, con anhídridos, por ejemplo anhídrido 4-haloftálico (13):

10



Las polieterimidias se pueden sintetizar mediante la reacción de una bis(haloftalimida) con una sal de metal alcalino de un bisfenol, tal como bisfenol A, o una combinación de una sal de metal alcalino de un bisfenol y una sal de metal alcalino de otro hidrocarburo aromático dihidroxil sustituido, en presencia o ausencia de un catalizador de transferencia de fases. Los catalizadores de transferencia de fases adecuados se describen en la patente U.S. n° 5.229.482. Los hidrocarburos aromáticos dihidroxil sustituidos adecuados incluyen aquellos que tienen la fórmula (14):

15

20



en la que  $\text{A}^2$  es un radical de hidrocarburo aromático divalente. Los radicales  $\text{A}^2$  adecuados incluyen m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-bifenileno, y radicales similares.

25

30

35

Como se describe anteriormente, las poliimidias vírgenes se pueden usar en la formación de películas de poliimida coladas con la ayuda de disolvente. Sin embargo, en una forma de realización específica, las películas de poliimida comprenden hasta 50% en peso, específicamente hasta 30% en peso, de una poliimida reciclada. La poliimida reciclada, antes del reciclaje, puede tener una temperatura de transición vítrea de 210°C a 450°C. En una forma de realización, la poliimida virgen se mezcla en fundido con la poliimida reciclada, por ejemplo poliimida que ya se ha formado en una película como se describe anteriormente. En otra forma de realización, la poliimida virgen se mezcla en el disolvente con poliimida reciclada, por ejemplo poliimida que se ha formado en una película como se describe anteriormente. Las composiciones de poliimida que comprenden la poliimida reciclada se pueden formar entonces en una composición de colada y se pueden colar como se describe anteriormente, por ejemplo a partir de una composición que comprende 1 a 30% en peso de sólidos. En las formas de realización anteriores, el CTE de la película que comprende la poliimida reciclada puede estar dentro de  $\pm 10$  ppm/°C de una película que tiene la misma composición sin la poliimida reciclada.

40

45

50

Las películas de poliimida coladas con la ayuda de disolvente descritas anteriormente se pueden usar para fabricar composiciones recicladas para una variedad de usos. Las composiciones recicladas se pueden formar mezclando en fundido (cuando la película reciclada es capaz de ser mezclada en fundido) o mezclando en disolventes. En una forma de realización, un procedimiento para la fabricación de composición de poliimida reciclada comprende fundir la película de poliimida colada con la ayuda de disolvente como se describe aquí, y combinar la película de poliimida fundida colada con la ayuda de disolvente de la reivindicación 1 con una composición polimérica para formar una composición de poliimida reciclada. En otra forma de realización, un procedimiento para fabricar una composición de poliimida reciclada comprende disolver la película de poliimida colada con la ayuda de disolvente y combinar la película disuelta de la reivindicación 1 con una composición polimérica para formar la composición de poliimida reciclada. En cualquiera de las reivindicaciones anteriores, la composición polimérica puede comprender una poliimida virgen. Las composiciones recicladas se pueden usar entonces en la fabricación de composiciones y artículos como se conoce en la técnica. Por ejemplo, la composición de poliimida reciclada se puede extruir, o se puede colar como se describe anteriormente. Los artículos que comprenden las composiciones de poliimida recicladas están dentro del alcance de la invención.



Como una alternativa para crear una película colada con la ayuda de disolvente que tiene un CTE menor que 30 ppm/°C, es posible añadir una etapa adicional del procedimiento para reducir el CTE de una película colada con la ayuda de disolvente que tiene un CTE por encima de 70 ppm/°C, por encima de 60 ppm/°C, o en otra forma de realización, por encima de 35 ppm/°C, hasta un CTE por debajo de 30 ppm/°C.

El CTE de una película colada con la ayuda de disolvente se puede reducir estirando biaxialmente como se describe en la patente US n° 5.460.890. De forma similar, el CTE de una película extruida en fundido, o una película colada con la ayuda de disolvente completamente imitada, se puede reducir estirando térmica y biaxialmente como se describe en la patente US n° 5.260.407. El experto estará familiarizado con los otros procedimientos conocidos para reducir el CTE de una película de poliimida.

Por ejemplo, una película con un bajo CTE en el plano se puede obtener a partir de composiciones de resinas de poliimida debido a que la resina muestra una cristalinidad parcial tras el recocido, y las fases cristalinas se pueden alinear en dos dimensiones mediante estiramiento biaxial tras la extrusión. La película se puede termoendurecer entonces mientras se constriñe en un marco, devolviendo la parte amorfa de la película nuevamente a una configuración al azar no orientada mientras se retiene el alineamiento de las fases cristalinas (y también induciendo más dominios cristalinos alineados). El alineamiento de las fases cristalinas da como resultado una película con un bajo CTE. Puesto que la parte amorfa del material se devuelve a su estado aleatorio, la película no mostrará contracción, incluso cuando se toma por encima de la T<sub>g</sub> del material. Esto puede conducir a una película dimensionalmente estable a las temperaturas de fabricación de circuitos flexibles, debido a que los dominios cristalinos son estables hasta temperaturas por encima de 400°C. La película tiene una supervivencia a temperaturas elevadas debido a la T<sub>g</sub> elevada del material y a la cristalinidad parcial. La T<sub>g</sub> del material está por encima de la temperatura del ensayo de flotación de la soldadura, que hace igualmente que el material sobreviva a este ensayo. Los cristales poliméricos no funden hasta temperaturas que superan los 400°C, lo que está muy por encima de las temperaturas observadas durante la fabricación de circuitos flexibles. Los cristales actúan como reticulaciones eficaces por debajo de la T<sub>m</sub>, manteniendo junto el material para la supervivencia a temperaturas elevadas. La cinética de cristalización de la composición identificada más abajo es bastante lenta, permitiendo que el material sea extruido en fundido hasta una película antes de que tenga lugar una cristalización significativa. La película se puede termoendurecer entonces por encima de la T<sub>g</sub> para inducir cristalinidad.

Se obtienen propiedades de película muy buenas cuando se usa una combinación específica de dianhídridos, especialmente cuando se usan los dianhídridos específicos en combinación con diaminas específicas. Los dianhídridos comprenden anhídrido 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones. Para ajustar las propiedades de las películas, pueden estar presentes otros dianhídridos adicionales. Sin embargo, en una realización, la poliimida tiene menos de 15% molar de unidades estructurales derivadas de un miembro del grupo que consiste en ácido bifeniltetracarboxílico, un dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, un éster de ácido bifeniltetracarboxílico, y sus combinaciones.

Las poliimidadas se forman a partir de un componente de dianhídrido que consiste esencialmente en anhídrido 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones. En todavía otra forma de realización, las poliimidadas se forman a partir de un componente de dianhídrido que consiste en anhídrido 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones.

Se ha encontrado además que se obtienen películas que tienen propiedades excelentes cuando el componente de diamina comprende además m-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, y sus combinaciones. En una forma de realización, el componente de diamina consiste esencialmente en 4,4'-diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, y sus combinaciones. En otra forma de realización, el componente de diamina consiste en 4,4'-diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, y sus combinaciones, y no están presentes ninguna otra diamina.

Las poliimidadas se forman además ventajosamente a partir de unidades estructurales en las que el componente de diamina comprende más de o igual a 10% en moles de 4,4'-diaminodifenilsulfona, basado en los moles totales de componente de diamina. En una forma de realización, el componente de diamina comprende 10 a 100% en moles de 4,4'-diaminodifenilsulfona.

Las películas pueden tener un número de propiedades ventajosas, además de bajo CTE, T<sub>g</sub> útil, y una retención lenta de disolventes. En una forma de realización, la película es estable, esto es, pierde menos del 5% de su peso inicial tras el almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C, específicamente menos de 2% de su peso inicial tras el almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C.

Las disoluciones de revestimiento líquidas, las disoluciones de colada de película, los revestimientos, y las películas coladas con la ayuda de disolvente de la presente invención tienen muchos usos muy variados. Las disoluciones de revestimiento se pueden aplicar a una variedad de sustratos usando cualquier procedimiento de revestimiento adecuado, por ejemplo inmersión, cepillado, pulverización, frotamiento, y similar, y después se pueden calentar para

evaporar el sistema de disolvente y formar revestimientos resinosos de poliimida curados y/o películas coladas con la ayuda de disolvente. La temperatura se incrementa preferiblemente de forma gradual para producir revestimientos resinosos lisos. La reacción que forma poliimiditas transcurre ventajosamente a una temperatura de 125°C a 450°C o más.

5 Las presentes disoluciones de revestimiento y de colada, incluyendo composiciones que comprenden una película de poliimida reciclada, se pueden emplear para fabricar una variedad de artículos que comprenden las películas de poliimida coladas con la ayuda de disolvente según la reivindicación 1. En una forma de realización, la película se deposita sobre un sustrato. Se puede usar una variedad de sustratos, por ejemplo cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, un material cerámico, y un polímero, incluyendo una capa de liberación polimérica. En una forma de realización, el sustrato es una película de poliimida colada con la ayuda de disolvente que comprende unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina; en el que la poliamida tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 190°C; en el que la película presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C, un espesor de 0,1 a 250 micrómetros, y menos de 5% de disolvente residual en peso; en el que la poliimida tiene menos de 15% molar de unidades estructurales derivadas de un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido bifeniltetracarboxílico, un dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, un éster de ácido bifeniltetracarboxílico, y una combinación de los mismos. Un primer y un segundo sustrato que tienen las mismas composiciones, o composiciones diferentes, se pueden colocar sobre lados opuestos de la película colada con la ayuda de disolvente.

25 En una forma de realización, las disoluciones de revestimiento y de colada se usan para fabricar un laminado que comprende la película de poliimida colada con la ayuda de disolvente, una capa conductora que comprende un metal, en el que un lado de la película se coloca de forma adherente sobre un lado de la capa conductora. El material conductor puede ser cobre, plata, oro, aluminio, o una aleación que comprende por lo menos uno de los metales anteriores. En una forma de realización específica, el metal es cobre, y en la que la película colada con la ayuda de disolvente tiene un coeficiente de dilatación térmica menor que 35 ppm/°C.

30 En otra forma de realización, películas para placas de circuitos, incluyendo placas de circuitos flexibles. En esta forma de realización, se coloca de forma adherente una película de polieterimida colada con la ayuda de disolvente sobre un sustrato eléctricamente conductor, por ejemplo una cara de una capa metálica tal como cobre, en el que el metal se graba para proporcionar un circuito. Un segundo sustrato, por ejemplo otra capa de un material conductor, es decir, un metal tal como cobre, se puede colocar sobre un lado de la película opuesto al primer sustrato. El circuito impreso flexible puede comprender además una capa dieléctrica que comprende un segundo material dieléctrico distinto de la poliimida de la película.

35 Otros artículos específicos que se pueden fabricar usando las películas de poliimida coladas con la ayuda de disolvente incluyen condensadores, que en su realización más simple comprenden una película de poliimida colada con la ayuda de disolvente que se coloca de forma adherente entre dos capas eléctricamente conductoras, por ejemplo dos capas de cobre.

45 En todavía otra forma de realización, las disoluciones se pueden usar como esmaltes de alambres para formar revestimientos aislantes resinosos sobre alambre de cobre y de aluminio. En esta forma de realización, la película de poliimida forma un revestimiento sobre un alambre eléctricamente conductor que rodea por lo menos una parte de la superficie radial del alambre.

50 Las disoluciones también se pueden usar como barnices para revestir o impregnar diversos sustratos, tales como bobinas de alambre previamente aislado (por ejemplo, en bobinas de motores y generadores), así como tejidos tejidos y no tejidos, y similares. Las películas coladas con la ayuda de disolvente de la presente invención también se pueden usar para aplicaciones de microchips montados sobre circuitos flexibles (COF), y unión automatizada de cintas (TAB). El término "artículos" también puede incluir conos de altavoces, cintas y etiquetas, enrollamientos de alambres, etc.

## 55 Ejemplos

60 Sin elaboración adicional, se cree que el experto puede, usando la descripción aquí, obtener y usar la presente invención. Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una guía adicional para los expertos en la técnica de la práctica de la invención reivindicada. Estos ejemplos se proporcionan como representativos del trabajo, y contribuyen a la enseñanza de la presente invención. En consecuencia, estos ejemplos no están destinados a limitar el alcance de la presente invención de ningún modo. Excepto que se especifique de otro modo más abajo, todas las partes son en peso, y todas las temperaturas están en grados Celsius.

Los ejemplos 14-16, 37, 41 y 76 usan los monómeros y tienen el CTE de la reivindicación 1.

65

Materiales

ODPA es un monómero de dianhídrido también conocido como anhídrido 4,4'-oxidiftálico que se puede obtener como se describe en las patentes US n° 6.028.203, US n° 4.870.194, o US n° 5.021.168.

BPDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico que está comercialmente disponible de Chriskev Company, con oficinas en Leawood, Kansas.

PMDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido piromelítico, que está comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company, con oficinas en Milwaukee, Wisconsin.

BPADA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano, que está comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company, con oficinas en Milwaukee, Wisconsin.

BTDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido 3,3'-benzofenonetetracarboxílico que está comercialmente disponible de TCI America, con oficinas en Portland, Oregón.

BPhDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)bifenílico que se puede obtener como se describe en the Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 1985, vol. 23(6), p 1759-1769.

DDS es un monómero de diamina también conocido como 4,4'-diaminodifenilsulfona, que está comercialmente disponible de Chriskev Company, con oficinas en Leawood, Kansas.

MPD es un monómero de diamina también conocido como meta-fenilendiamina, que está comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company, con oficinas en Milwaukee, Wisconsin.

PPD es un monómero de diamina también conocido como para-fenilendiamina, que está comercialmente disponible de Aldrich Chemical Company, con oficinas en Milwaukee, Wisconsin.

ODA es un monómero de diamina también conocido como 4,4'-oxidianilina, que está comercialmente disponible de Chriskev Company, con oficinas en Leawood, Kansas.

1,3,4-APB es un monómero de diamina también conocido como 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, que está comercialmente disponible de Chriskev Company, con oficinas en Leawood, Kansas.

1,3,3-APB es un monómero de diamina también conocido como 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, que está comercialmente disponible de Chriskev Company, con oficinas en Leawood, Kansas.

TPPBr es una sal de fosfonio también conocida como bromuro de tetrafenilfosfonio, que está comercialmente disponible de Fluorochem Ltd., con oficinas en Old Glossop, Reino Unido.

La montmorillonita de sodio es un silicato estratificado inorgánico, que está comercialmente disponible de Sud-Chemie, con oficinas en Dusseldorf, Alemania.

**Ejemplos 1-43**

Procedimiento de colada de la película y experimental para los ejemplos 1-43:

Las formulaciones 1-43 se prepararon usando las composiciones especificadas en la Tabla 1. Las cantidades de cada monómero se calcularon en una estequiometría de 1 amina por cada anhídrido sin corrección para la pureza, (las correcciones para la pureza pueden afectar al peso molecular final del polímero, y podrían afectar al comportamiento final del artículo). Se construyó un calculador de hoja de cálculo de Microsoft Excel que calcula los gramos de cada monómero basado en los gramos totales de polímero deseado y las alimentaciones monoméricas de dianhídrido y amina. El experto apreciará que hay muchas formas diferentes para averiguar la cantidad correcta en peso de cada ingrediente a usar a la hora de obtener las películas según la presente invención. Está dentro de la capacidad del experto calcular la cantidad en peso de ingredientes basado en la estequiometría global y el porcentaje final de sólidos del mecanismo de reacción enunciado aquí.

Procedimiento de colada: Los porcentajes molares correctos de dianhídrido y diamina como se muestran en la Tabla 1 se pesaron en una balanza analítica hasta una exactitud de la cuarta cifra decimal.

Tabla 1

Ej.	Disolvente	Dianhidridos						Diaminas						
		ODPA (%)	BPDA (%)	BTDA (%)	BPhDA (%)	PMDA (%)	BPADA (%)	DDS (%)	PPD (%)	133APB (%)	134APB (%)	MPD (%)	ODA (%)	
1	DMAC	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
2	NMP/CH	40	10	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
3	NMP/CH	10	40	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
4	NMP/CH	40	10	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
5	NMP/CH	10	40	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
6	NMP/CH	40	10	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
7	NMP/CH	40	10	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
8	NMP/CH	10	40	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
9	NMP/CH	10	40	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
10	DMAC	45	0	5	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
11	DMAC	5	0	45	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
12	DMAC	40	10	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
13	DMAC	10	40	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
14	DMAC	40	10	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
15	DMAC	40	10	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
16	DMAC	10	40	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
17	DMAC	10	40	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
18	DMAC	45	0	0	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
19	DMAC	0	45	0	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
20	DMAC	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
21	DMAC	50	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	10	0
22	DMAC	50	0	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
23	DMAC	50	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	10
24	DMAC	50	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	40	0
25	NMP	45	0	0	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
26	NMP	0	45	0	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
27	NMP	0	0	0	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
28	NMP	0	0	45	5	0	0	50	0	0	0	0	0	0
29	DMAC	50	0	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
30	DMAC	50	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	40
31	DMAC	10	40	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
32	DMAC	10	40	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
33	DMAC	10	40	0	0	0	0	40	0	0	0	0	10	0
34	DMAC	10	40	0	0	0	0	40	10	0	0	0	0	0
35	DMAC	10	40	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	10
36	DMAC	10	40	0	0	0	0	10	0	0	0	0	40	0
37	DMAC	10	40	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
38	DMAC	10	40	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0

Ej.	Disolvente	Dianhídridos						Diaminas						
		ODPA (%)	BPDA (%)	BTDA (%)	BPhDA (%)	PMDA (%)	BPADA (%)	DDS (%)	PPD (%)	133APB (%)	134APB (%)	MPD (%)	ODA (%)	
39	DMAC	50	0	0	0	0	0	40	0	0	0	10	0	0
40	DMAC	50	0	0	0	0	0	10	0	0	0	40	0	0
41	DMAC	40	10	0	0	0	0	10	40	0	0	0	0	0
42	DMAC	40	10	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	40
43	DMAC	10	40	0	0	0	0	0	10	0	0	40	0	0

CH = ciclohexanona

## ES 2 450 640 T3

5 Los monómeros se transfirieron entonces a un vial de centelleo, y el papel de pesada usado se aclaró con el disolvente. El volumen que queda de disolvente se transfirió al vial, y el vial se hizo inerte con nitrógeno. El vial inerte cerrado herméticamente se colocó entonces toda la noche en un agitador para producir una disolución de poli(ácido ámico). La disolución de poli(ácido ámico) se coló entonces por goteo a través de un filtro de 0,45 micrómetros sobre portaobjetos de vidrio limpios, preparados previamente limpiándolos con hexanos.

10 Los portaobjetos revestidos se colocaron entonces en una placa caliente equipada con: un termopar; un controlador de temperatura en rampa y de empapamiento; una purga de nitrógeno; y una tapa. Las películas se imidaron entonces siguiendo el perfil de calentamiento esquematizado en la Tabla 2 y en la figura 1:

Tabla 2

Temp (°C)	Tiempo (min)
25	0
40	45
40	60
120	90
120	120
160	150
160	165
200	180
200	195
300	210

15 Al terminar la reacción de imidación, las películas así producidas se retiraron del portaobjetos de vidrio para uso en los ejemplos posteriores, o para el ensayo a conciencia de una propiedad.

Tabla 3

Ejemplo	CTE (ppm/°C)	Tg (°C)	Solubilidad****		Adhesión al metal	Humedad en el equilib. (%)	Absorción de humedad (%)
			DMAc	NMP			
1	42	318***					
2	45*	349				1,6	4,3
3	43*	325***					
6	44*	285					
8	47*	327					
9	43*	315					
10	45	314	+	+	3		
11	50	327					
12	45		+	+			
13	43						
14	26	320	+	+	4	0,3	1,9
15	23		-	-	2	0,2	0,9
16	9	320					
17	43	349					
18	41*/44					1	2,2
19	40*/41						
20	47**	319	+	+	5	1,5	3,3
21	48**						
22	47**						
23	48**						
24	43**						
28	43						
31	41						
32	10						
33	38						
34	41						
35	42						
36	36						
37	16						
39	43						

Ejemplo	CTE (ppm/°C)	Tg (°C)	Solubilidad****		Adhesión al metal	Humedad en el equilib. (%)	Absorción de humedad (%)
			DMAc	NMP			
40	48						
41	21	ND					
43	44						

\* CTE Medido de 30-150°C  
 \*\* CTE Medido de 30-175°C  
 \*\*\* Tg determinada mediante DMA  
 ND ninguna Tg detectada mediante DSC  
 \*\*\*\* Un + indica que a 10% en peso de sólidos la película curada se disuelve.  
 Un - indica que a 10% en peso de sólidos la película no se disolvió completamente.

El % en peso (% en peso) se define como: [peso de componente/(peso de componente + peso de todos los otros componentes)] x 100. Debido a que el perfil de curado inicial no fue óptimo para cada combinación de formulación/disolvente, algunas de las películas no fueron adecuadas para el ensayo descrito en la Tabla 3, y de este modo no se representaron. Se debería reconocer por los expertos en la técnica que se puede desarrollar una combinación adecuada de disolvente y perfil de procesamiento térmico para obtener películas que se pueden ensayar.

#### Ejemplo 44

Ejemplo detallado de colada de película:

En una balanza analítica, se pesaron 0,5937 g (0,001914 moles) de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y 0,4752 g (0,001914 moles) de 4,4'-diaminodifenilsulfona para que estuviesen dentro de 0,0005 g del peso deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml, aclarando el papel de pesada con 2,0 ml de dimetilacetamida, para asegurar una transferencia total de los monómeros. El disolvente que queda (5,47 ml de dimetilacetamida) se transfirió mediante pipeta volumétrica para dar una disolución de 12,5% en peso de sólidos. El vial se hizo inerte haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto, y tapando entonces rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces toda la noche en el agitador para formar una disolución de poli(ácidoámico).

Se limpiaron portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre un portaobjetos de vidrio. El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 85 litros (3 pies cúbicos) por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico descrito anteriormente para los ejemplos 1-8 y detallado en las Tablas 3 y figura 1. Tras la imidación, la película se liberó del portaobjetos de vidrio mediante inmersión en agua a 25°C, para producir una película de poliimida independiente. La película se usó entonces para ejemplos posteriores, o se envió para el ensayo y análisis.

#### Ejemplo 45

Ejemplo detallado de colada de película:

En una balanza analítica, se pesaron 0,7559 g de anhídrido 4,4'-oxidiftálico y 0,1210 g de diaminodifenilsulfona y 0,2108 g de *para*-fenilendiamina para que estuviesen dentro de 0,0005 g del peso deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml, aclarando el papel de pesada con 1,0 ml de dimetilacetamida, para asegurar una transferencia total de los monómeros. El disolvente que queda (5,47 ml de dimetilacetamida) se transfirió mediante pipeta volumétrica para dar una disolución de 12,5% en peso de sólidos. El vial se hizo inerte haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto, y tapando entonces rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces toda la noche en el agitador para formar una disolución de poli(ácidoámico).

Se limpiaron portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre un portaobjetos de vidrio. Después de que la disolución se filtró sobre el portaobjetos, se usó una cuchilla limpiadora de 635 micrómetros (espacio de 25 mil) para producir una película húmeda (el espesor final de la película es función de la concentración y del espacio en la cuchilla limpiadora).

El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 85 litros (3 pies cúbicos) por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico descrito anteriormente para los ejemplos 1-43 y detallado en las Tablas 2 y figura 1. Tras la imidación, la película se liberó del portaobjetos de vidrio mediante inmersión en agua a 25°C, para producir una

película de poliimida independiente. La película se usó entonces para ejemplos posteriores, o se envió para el ensayo y análisis.

#### Ejemplo 46

Se realizaron ejemplos adicionales, definiéndose los siguientes términos:

DSC: La Calorimetría Diferencial de Barrido se realizó en un aparato Perkin Elmer DSC 7 con una velocidad de calentamiento de 20°C/min., y la transición vítrea se midió en el segundo calentamiento. Este procedimiento se basa en ASTM D3418.

DMA: Muestras de película cortadas de forma precisa para dar una longitud, anchura y espesor conocidos se analizaron en un analizador mecanodinámico en modo de tracción con una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5°C/min. a lo largo del intervalo de temperatura de 40-350°C. El análisis mecanodinámico (DMA) se realiza según el ensayo ASTM D5026, con la excepción de que se ensaya una única probeta de ensayo. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se determina mediante el punto máximo de la curva de tan delta.

TMA: Los valores de CTE de las películas coladas se midieron en un analizador termo-mecánico con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. de 0-250°C. Los valores de CTE se calcularon a partir de la pendiente a lo largo del intervalo de 30-200°C.

Agua en el equilibrio: El contenido de agua en el equilibrio se define como el contenido de humedad de las películas que se dejan reposar en condiciones ambientales en el laboratorio durante 72 h (alrededor de 25°C y 70% de RH). El contenido de humedad se midió pesando de forma exacta una muestra de película de 10,2 centímetros x 1,27 centímetros x 63,5 micrómetros (alrededor de 4 in x 0,5 in x 0,0025 in) antes y después de un secado. Las películas se pesaron (hasta 0,00005 g), se secaron en un horno a 150°C durante 4 h, y después se pesaron inmediatamente para determinar la pérdida de humedad. El contenido de agua en el equilibrio es la masa perdida al calentar dividida entre la masa de la película seca como porcentaje.

Absorción de humedad: Muestras de película seca (horno a 150°C durante 4 h) de masa conocida se sumergieron en agua durante 72 h a temperatura ambiente (25°C). Después del período de tiempo, las películas se retiraron del agua, y el exceso de humedad se eliminó secando con una toallita Kimwipe. La absorción de humedad es la captación de masa al empapar en agua dividida entre el peso de la película seca como porcentaje.

Solubilidad: Un resultado positivo indica que, a una concentración de 10% en sólidos, la película colada totalmente imitada de la disolución de poli(ácido ámico) se disuelve en dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona (disolvente indicado en el ensayo), y puede pasar a través de un filtro de 0,45 micrómetros.

#### Ejemplo 47, Parte A

##### Modificación de nanoarcillas.

Procedimiento para la preparación de arcilla modificada orgánicamente:

La arcilla modificada orgánicamente se preparó vía intercambio iónico en agua, o una combinación de agua y un alcohol, o agua y acetonitrilo. La Na<sup>+</sup> MMT (una arcilla con contraiones de sodio) se dispersó en agua o en una combinación de agua/disolvente a 1-5% en peso, y se calentó hasta 80°C. El catión orgánico, bromuro de tetrafenilfosfonio, se disolvió o dispersó en agua o combinación con disolvente como antes, en una relación de manera que, cuando la disolución o dispersión del catión orgánico se añadió a la dispersión de arcilla, hubo un número de cationes orgánicos igual o en exceso de la capacidad de intercambio de ion catiónico de la arcilla dispersa. La mezcla se calentó entonces hasta reflujo durante 1-2 h. Tras el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la arcilla modificada se recoge mediante centrifugación. El sobrenadante se eliminó por vertido, y la arcilla modificada sólida se lavó redispersando la arcilla en agua desionizada o una combinación de agua desionizada y disolvente, y se recogió mediante centrifugación. La disolución de lavado se eliminó por vertido, y el procedimiento de lavado se repitió dos veces más. Después de la centrifugación final, la arcilla sólida se secó en un horno y después se molió en un polvo fino.

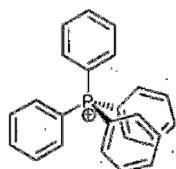
#### Ejemplo 47, Parte B

Ejemplo detallado: 2,0 g de arcilla Na<sup>+</sup> MMT (capacidad de intercambio catiónico de 0,000926 moles de Na<sup>+</sup>/g de arcilla; 0,001852 moles de cationes total) se dispersaron en 200 ml de una mezcla 50/50 de agua desionizada y etanol, y se llevó a reflujo. Se añadió bromuro de tetrafenilfosfonio (1,4167 g, 0,002216 moles), y la dispersión se dejó agitar a reflujo durante dos horas. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente y se transfirió a cuatro tubos de centrifugadora de 50 ml. Los tubos se colocaron en una centrifugadora y se hicieron girar a 3000 rpm



5 durante 5 min. El sobrenadante se eliminó por vertido, y el sólido que queda se lavó redispersando la arcilla en mezcla reciente de 50:50 de agua desionizada y etanol, y el sólido se recogió nuevamente mediante centrifugación. El procedimiento de lavado se repitió dos veces más. Después de la centrifugación final y decantación, el sólido que queda se secó en un horno a 120°C durante dos horas, y después se molió hasta un polvo fino. En la Tabla 4 se muestran las propiedades de montmorillonita modificada orgánica preparada a partir de sales de fosfonio aromáticas.

Tabla 4

Modificador	Espaciamiento d (Angstrom)	MW del modificador	Pérdida de peso en TGA bajo N <sub>2</sub> a 900°C (%)	Pérdida de 5% de TGA bajo N <sub>2</sub> (°C)	Pérdida de peso a 400°C bajo N <sub>2</sub> durante 30 min (%)
TPP 	17,8	339,4	25,0	449,0	3,1

10 **Ejemplo 48**

Procedimiento experimental detallado para reducir el CTE de una película usando aluminio(AcAc)<sub>3</sub>

15 Precusores de nanopartículas solubles: Se añadió aluminio(acetilacetato)<sub>3</sub> a una disolución de poli(ácido ámico) preparada como antes en cualquiera de los ejemplos 1-43, o una disolución de una poliimida soluble en DMAc para dar una disolución con precursor de poliimida o poliimida al 5-30% y Al(acac)<sub>3</sub> al 0,5%-31,8%. La disolución se filtró entonces sobre un portaobjetos de vidrio. El sustrato revestido se colocó entonces en la placa caliente y se sometió a un perfil térmico descrito en los ejemplos 1-43 como se describe anteriormente, para terminar la imidación. Las películas así formadas se retiraron entonces del portaobjetos de vidrio y se usaron en ejemplos posteriores, o se sometieron a análisis.

20 **Ejemplo 49**

25 Análisis experimental detallado de adhesión de películas a cobre

Adhesión a metal: Se colocaron muestras de película de 2,54 centímetros cuadrados (1 pulgada cuadrado) en forma de sándwich entre dos trozos de papel metálico de cobre. Un trozo de papel metálico tiene una superficie granular rugosa para potenciar la adhesión, y la otra superficie de cobre era lisa pulida. El apilamiento se prensó entonces entre las placas paralelas de una prensa calentada a 421°C (790°F) durante un minuto con tres toneladas de presión en el ariete hidráulico. La adhesión de la película al cobre se graduó entonces usando una escala de 1-5. Un uno indica falta de adhesión a cualquiera de las superficies. Un dos indica adhesión moderada al cobre rugoso. Un tres indica buena adhesión a la superficie de cobre rugosa. Un cuatro indica buena adhesión a la superficie rugosa y adhesión moderada a la superficie lisa. Un cinco indica buena adhesión a ambas superficies de cobre, igual o mejor que las películas de referencia. Los materiales de referencia son película extruida de GE resins XH6050 y película extruida CRS5001.

35 **Ejemplo 50**

40 Ejemplo detallado de película colada con la ayuda de disolvente con nanocarga para reducir el CTE

Se dispersó arcilla Cloisite 30B de Southern Clay en N,N-dimetilacetamida (DMAc) (13 g de arcilla en 5001 ml de disolvente) mezclando con cizallamiento elevado con una mezcladora Silverson. Los monómeros, anhídrido 4,4'-oxidiftálico (0,5640 g), 4,4-diaminodifenilsulfona (0,3611 g), y oxidianilina (0,0903 g), se añadieron a la dispersión de arcilla, y la mezcla se diluyó con DMAc adicional para dar una mezcla final de 12,5% de sólidos (polímero a disolvente) y 3% de carga (arcilla a polímero). El vial se hizo inerte con N<sub>2</sub>, y se agitó toda la noche para formar una disolución viscosa de ácido poliámico. Esta disolución se coló entonces sobre portaobjetos de vidrio de microscopio previamente limpiados, y se imidó usando el perfil de calentamiento descrito previamente. La película de poliimida con nanocarga resultante se separó mediante pelado del sustrato de vidrio para su ensayo. La película resultante tuvo una T<sub>g</sub> = 304C y un CTE de 44 ppm/C.

50 **Ejemplo 51**

Ejemplo de reciclaje de película:

55 Se disolvieron desechos de película del ejemplo 6 (40ODPA/10BPDA//40DDS/10pPD) en DMAc a 120°C en una

cantidad de 5% en peso de sólidos. La disolución se filtró a través de un filtro de 0,45 micrómetros. La disolución se coló entonces sobre un sustrato de vidrio y se calentó lentamente sobre una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa y una purga de nitrógeno controlada. La temperatura se elevó lentamente hasta 200°C a lo largo de 4 h, manteniendo una atmósfera parcial de vapor de DMAc durante las primeras tres horas para controlar la velocidad de evaporación del disolvente. La película de poliimida resultante se liberó del sustrato de vidrio mediante inmersión en agua, y dejando que el agua hiciera flotar la película desde el sustrato.

#### Ejemplo 52

Ejemplo de reciclaje de película:

Como alternativa, la disolución de poliimida del ejemplo 51 se combinó con monómeros para dar una disolución de poliimida y poli(ácidoámico). Se disolvió 1,0 g de película procedente del ejemplo 6 en 7 g de DMAc para dar una disolución de 12,5% en peso de sólidos como en el ejemplo 51. Se formuló una disolución de poli(ácidoámico) del ejemplo 6, y las dos disoluciones se combinaron para dar una disolución final de 12,5% en peso de sólidos. Para este procedimiento, sería adecuado 1-20% de la composición que resulta de la película de desechos redisuelta. La disolución se coló entonces sobre un sustrato de vidrio y se imidó con el perfil térmico del Ejemplo 1, y se liberó del sustrato.

#### Ejemplo 53

Ejemplo de reciclaje de película:

Como alternativa, el desecho de película de poliimida del ejemplo 6 se trituró hasta un polvo usando un molino, y después se mezcló con resina de polieterimida, tal como resina XH6050 de GE, u otro polímero de altas prestaciones (tal como polietercetona o polisulfona), mezclando en primer lugar los dos polvos en un agitador con hasta 30% en peso de desecho de película triturado. La mezcla polvo/polvo se extruyó entonces en una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo, y se peletizó. La mezcla se moldeó entonces en una pieza acabada para moldeo por inyección, o se extruyó en una película.

#### Ejemplo 54

Ejemplos de ensayo de solubilidad: Aplicable a cualesquiera películas:

Se añadió un trozo de película con la formulación 40ODPA/10BPDA/40DDS/10pPD, con una masa de 0,6420 g, a un vial que contiene 10 ml de dimetilacetamida. La vasija se hizo inerte con nitrógeno, y se cerró con tapa. Los contenidos se calentaron a 120°C durante 24 h con agitación suave. La disolución después de 24 horas tenía un color amarillo con una ligera turbidez, y no quedaban trozos de la película. La disolución se hizo pasar entonces fácilmente a través de un filtro de 0,45 micrómetros, pasando >90% del contenido de los sólidos el filtro para dar una disolución transparente, amarilla.

#### Ejemplo 55

Ejemplos de ensayo de solubilidad: Aplicable a cualquier película de los ejemplos 1-43:

Se añadió un trozo de película con la formulación 50ODPA/50DDS, con una masa de 0,05834 g, a un vial que contiene 1,080 ml de *N*-metilpirrolidinona. La vasija se hizo inerte con nitrógeno, y se cerró con tapa. Los contenidos se calentaron a 120°C durante 12 h. La disolución, después de 12 horas, era de un color ámbar oscuro, y no quedaban trozos de la película. La disolución se hizo pasar entonces fácilmente a través de un filtro de 0,45 micrómetros, pasando >90% del contenido de sólidos el filtro para dar una disolución transparente, amarilla.

#### Ejemplo 56

Ejemplos de ensayo de solubilidad: Aplicable a cualquier película de los ejemplos 1-43:

Se añadió un trozo de película con la formulación 50ODPA/10DDS/40pPD (ejemplo 29), con una masa de 0,3100 g, a un vial que contiene 5,741 ml de dimetilacetamida. La vasija se hizo inerte con nitrógeno, y se cerró con tapa. Los contenidos se calentaron a 120°C durante 12 h. La disolución, después de 12 horas, tenía un color amarillo pálido, y quedó intacta una cantidad sustancial de la película.

#### Ejemplo 57

Uso de diferencias de reactividad para obtener polímeros de bloques

- 5 En una balanza analítica, se pesaron 0,2657 g (0,903 mmoles) de dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,0977 g (0,9032 mmoles) de *para*-fenilendiamina (pPD) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml. El papel de pesada se aclaró con 1,0 ml de dimetilacetamida, asegurando una transferencia completa de los monómeros al vial. Se transfirió más disolvente (2,74 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del primer par de monómeros del copolímero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 3 horas para formar el poli(ácido ámico).
- 10 En una balanza analítica, se pesaron 0,4701 g (0,9032 mmoles) de dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano (BPADA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,2243 g (0,9032 mmoles) de 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml que contiene la mezcla de poli(ácido ámico) preparada anteriormente. El papel de pesada se aclaró con 1,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros, y después se añadieron 2,74 ml más de la dimetilacetamida para dar la mezcla de reacción final. Esto dio una disolución de poliimida con alrededor de 12,5% de sólidos. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 12 horas para asegurar el mezclamiento.
- 15
- 20 Los portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) se limpiaron con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre el portaobjetos de vidrio. El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 85 litros (3 pies cúbicos) por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico en la Tabla 7.
- 25

Tabla 7

temp °C	Tiempo (min)
25	0
40	45
40	60
120	90
120	120
160	150
160	165
200	180
200	195
300	210

- 30 Tras la imidación, la película se liberó del portaobjetos de vidrio mediante inmersión en agua a 25°C, produciendo una película de poliimida autónoma. La película se sometió entonces a ensayo y análisis.

### Ejemplo 58

- 35 Uso de parámetros cinéticos y del procedimiento para obtener copolímeros de bloques.

#### Procedimiento de dos vasijas.

- 40 En una balanza analítica, se pesaron 0,0892 g (0,3033 mmoles) de dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (BPDA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,0328 g (0,3033 mmoles) de *m*-fenilendiamina (MPD) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 1). El papel de pesada se aclaró con 2,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros al Vial n° 1. Se transfirió más disolvente (1,0 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del primer par de monómeros del copolímero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 24 horas para formar el poli(ácido ámico).
- 45

- 50 En una balanza analítica, se pesaron 0,6314 g (1,2130 mmoles) de dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano (BPADA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,3012 g (1,2130 mmoles) de 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. Los monómeros se transfirieron a un segundo vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 2). El papel de pesada se aclaró con 1,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros. Se transfirió más

disolvente (3,47 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del segundo par de monómeros del copolímero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 24 horas para formar el poli(ácido ámico).

Después de mezclar, los contenidos del Vial n° 2 se añadieron al Vial n° 1 y se aclaró con 2 ml de dimetilacetamida para asegurar la transferencia completa. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. El vial se colocó en el agitador durante 30 minutos. Esto dio una disolución de copolímero de poliimida con alrededor de 12,5% de sólidos.

Los portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) se limpiaron con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre el portaobjetos de vidrio. El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 85 litros (3 pies cúbicos) por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico en la Tabla 8.

Tabla 8

temp °C	Tiempo (min)
25	0
40	45
40	60
120	90
120	120
160	150
160	165
200	180
200	195
300	210

### Ejemplo 59

Uso de polímeros de imida preformados, y procedimiento para obtener copolímeros de bloques. Procedimiento de dos vasijas.

En una balanza analítica, se pesaron 0,6894 g (0,9408 mmoles) de Ultem®6050 (homopolímero de BPADA y DDS) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, el polímero se transfirió a un vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 1). El papel de pesada se aclaró con 2,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros al vial. Se transfirió más disolvente (2,74 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del polímero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 12 horas.

En una balanza analítica, se pesaron 0,2782 g (0,8967 mmoles) del dianhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,0970 g (0,8967 mmoles) de p-fenilendiamina (PPD) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. Los monómeros se transfirieron a un segundo vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 2). El papel de pesada se aclaró con 2,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros. Se transfirió más disolvente (1,74 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del segundo par de monómeros del copolímero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 12 horas para formar el poli(ácido ámico).

Después de mezclar, los contenidos del Vial n° 2 se añadieron al Vial n° 1 y se aclararon con 1 ml de dimetilacetamida para asegurar la transferencia completa al Vial n° 2. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. El vial se colocó en el agitador durante 6 horas. Esto dio una disolución de copolímero de poliimida con alrededor de 12,5% de sólidos.

Los portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) se limpiaron con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre el portaobjetos de vidrio. El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 3 pies cúbicos por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico en la Tabla 9.

Tabla 9

temp °C	Tiempo (min)
25	0
40	45
40	60
120	90
120	120
160	150
160	165
200	180
200	195
300	210

- 5 Tras la imidación, la película se liberó del portaobjetos de vidrio mediante inmersión en agua a 25°C, produciendo una película de poliimida autónoma. La película se sometió entonces a ensayo y análisis.

#### Ejemplo 60

- 10 Uso de prepolímero o polímero de imida preformado, y procedimiento para obtener copolímeros al azar, procedimiento a temperatura ambiente:

15 En una balanza analítica, se pesaron 0,9255 g (1,2630 mmoles) de Ultem®6050 (homopolímero de BPADA y DDS) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado, y se pesaron 0,0326 g (0,3018 mmoles) de m-fenilendiamina (MPD) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. El polímero y la diamina se transfirieron a un vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 1). El papel de pesada se aclaró con 2,0 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa de los monómeros. Se transfirió agua (0,01 ml) y más disolvente (4,98 ml de dimetilacetamida) mediante pipeta volumétrica para dar una disolución del polímero y la diamina y agua. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 24 horas. (La muestra se puede calentar opcionalmente en este punto hasta alrededor de 50°C mientras se agita para ayudar a la reacción de aleatorización).

25 Después de 24 horas, se pesaron 0,0936 g (0,3018 mmoles) del dianhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA) para que estuviera dentro de 0,0005 g del valor deseado. El dianhídrido se transfirió a un vial de centelleo de 20 ml (Vial n° 1). El papel de pesada se aclaró con 1,49 ml de dimetilacetamida, asegurando la transferencia completa del monómero. El vial se hizo inerte con nitrógeno haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador durante 12 horas para formar el poli(ácido ámico) aleatorio. Esto dio una disolución de copolímero de poliimida de alrededor de 12,5% de sólidos.

30 Los portaobjetos de vidrio (portaobjetos de microscopio previamente limpiados Fisherbrand) se limpiaron con hexanos. La disolución (2,0 ml) se filtró entonces a través de un filtro de punta de jeringuilla de 0,45 micrómetros sobre el portaobjetos de vidrio. El portaobjetos de vidrio revestido con la disolución se colocó entonces en una placa caliente equipada con un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento, una tapa, y una purga de nitrógeno controlada de 85 litros (3 pies cúbicos) por hora (volumen del aparato de 0,1 pies cúbicos). La muestra se imidó entonces usando el perfil térmico.

Tabla 10

temp °C	Tiempo (min)
25	0
40	45
40	60
120	90
120	120
160	150
160	165
200	180
200	195
300	210

Tras la imidación, la película se liberó del portaobjetos de vidrio mediante inmersión en agua a 25°C, produciendo una película de poliimida autónoma. La película se sometió entonces a ensayo y análisis.

5 **Ejemplos 61-85**

Los ejemplos 61-85 enumerados en la Tabla 11 se prepararon según el procedimiento descrito para los ejemplos 1-43.

10 Procedimiento de colada: Se pesan en una balanza analítica hasta una exactitud de cuatro cifras decimales las relaciones en moles correctas de dianhídrido y diamina como se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Ej.	Disolvente	Dianhidridos						Diaminas					
		ODPA (%)	BPDA (%)	BTDA (%)	BPhDA (%)	PMDA (%)	BPADA (%)	DDS (%)	PPD (%)	133APB (%)	134APB (%)	MPD (%)	ODA (%)
61	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
62	DMAC	45	0	5	0	0	0	0	50	0	0	0	0
63	DMAC	5	0	45	0	0	0	0	50	0	0	0	0
64	NMP	45	0	0	5	0	0	0	50	0	0	0	0
65	NMP	0	0	45	5	0	0	0	50	0	0	0	0
66	DMAC	45	0	0	5	0	0	0	50	0	0	0	0
67	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
68	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	40	0	0	10	0
69	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	40	10	0	0	0
70	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
71	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	10	0	0	40	0
72	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	10	40	0	0	0
73	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	40
74	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	40	0	0	10	0
75	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	10	0	0	40	0
76	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	5	45	0	0	0
77	DMAC	45	5	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
78	DMAC	45	5	0	0	0	0	0	10	40	0	0	0
79	DMAC	40	0	10	0	0	0	0	50	0	0	0	0
80	DMAC	0	0	0	0	0	0	50	50	0	0	0	0
81	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	45	5	0	0	0
82	DMAC	50	0	0	0	0	0	0	25	25	0	0	0
83	DMAC	45	5	0	0	0	0	0	30	20	0	0	0
84	DMAC	45	5	0	0	0	0	0	30	20	0	0	0
85	DMAC/NMP	50	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0

Los monómeros se transfirieron entonces a un vial de centelleo, y el papel de pesada usado se aclaró con el disolvente. El volumen de disolvente que queda se transfirió al vial, y el vial se hizo inerte con nitrógeno. El vial inerte cerrado se colocó entonces toda la noche en un agitador para producir una disolución de poli(ácido ámico). La disolución de poli(ácido ámico) se coló entonces en gota a través de un filtro de 0,45 micrómetros sobre portaobjetos de vidrio limpios, preparados previamente limpiándolos con hexanos.

Los portaobjetos revestidos se colocaron entonces en una placa caliente equipada con: un termopar; un controlador de temperatura de rampa y de empapamiento; una purga de nitrógeno; y una tapa. Las películas se imidaron entonces siguiendo el perfil de calentamiento esquematizado en la figura 1 y en la Tabla 2.

Al terminar la reacción de imidación, las películas así producidas se retiraron del portaobjetos de vidrio para su uso en ejemplos posteriores, o para el ensayo a conciencia de una propiedad. Las medidas de las propiedades físicas para los ejemplos 61-85 se dan en la Tabla 12.

Tabla 12

Ej.	Disolvente	Tg (DSC)		CTE (ppm/°C)	Tg (DMA) (°C)	Adhesión al metal	Humedad en el equilibrio (%)	Absorción de humedad (%)
		Experimento 1	Experimento 2					
61	DMAc	302		42	318			
62	DMAc	340	314	45	323			
63	DMAc	292	327	50	334			
64	NMP	343						
65	NMP	312		42	326			
66	DMAc	293		41/44	307	3	1	2,2
67	DMAc	319		47	324	5	1,5	3,3
68	DMAc	298		48				
69	DMAc	301		47	311			
70	DMAc	278		48				
71	DMAc	294		43				
73	DMAc	343						
75	DMAc	214		48	217			
76	DMAc	298		19				
77	DMAc	213		51				
78	DMAc	243, 295	226, 310	46				
79	DMAc	231, 303, 340		45				
80	DMAc	248		52				
81	DMAc			47				
82	DMAc			44				
83	DMAc			42				
84	DMAc			36				
85	DMAc/NMP	294						

**Ejemplo 86**

Ejemplo de FPC

En una balanza analítica, se pesaron 11,3387 g de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, 1,8151 g de 4,4'-diaminodifenilsulfona y 3,1620 g de *para*-fenilendiamina para que estuviesen dentro de 0,0005 g del peso deseado. Los monómeros se transfirieron a un vial de 100 ml, aclarando el papel de pesada con 2,0 ml de dimetilacetamida, para asegurar la transferencia completa de los monómeros. El disolvente que queda (55,63 ml de dimetilacetamida) se transfirió mediante pipeta volumétrica para dar una disolución de 12,5% en peso de sólidos. El vial se hizo inerte haciendo fluir nitrógeno a través del vial durante un minuto, y tapando rápidamente el vial. La muestra se colocó entonces en el agitador toda la noche para formar una disolución de poli(ácido ámico).

Usando una jeringuilla y un filtro de 0,45 micrómetros, se transfirieron entonces 5 ml de disolución sobre un trozo de hoja metálica de cobre lisa de 10,2 centímetros x 20,4 centímetros, 50,8 micrómetros de espesor (4 pulgadas x 8 pulgadas, y 2 mil de espesor) previamente limpiada con isopropanol, y se estiró en un revestimiento uniforme delgado usando un aplicador de película húmeda de 381 micrómetros (15 mil). La muestra se imidó entonces usando el esquema de perfil térmico descrito anteriormente para los ejemplos 1-43 y detallado en las Tablas 2 y figura 1, dando un laminado de poliimida/cobre.

El laminado se enmascaró entonces con una cinta adhesiva para dar un patrón de líneas de cobre expuesto de



anchura variable (de 1 mm a 5 mm). El cobre expuesto se grabó entonces con ácido nítrico concentrado durante un minuto, seguido del lavado con agua desionizada, produciendo un laminado con patrón con conductores de cobre discretos.

5 **Ejemplo 87**

Ejemplo n° 1 de envoltorio de alambre

10 Se preparó una película a partir de la composición de 45% de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, 5% de dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y 50% de diaminodifenilsulfona, preparada como anteriormente. La película se cortó en tiras de 1 mm de anchura y 5 cm de longitud. La tira de película se fijó a un alambre de acero inoxidable de calibre 16 a un ángulo de 45 grados con respecto al alambre, con un trozo de cinta adhesiva. La tira se envolvió entonces fuertemente con un recubrimiento de 0,1 mm en el borde para proporcionar un revestimiento aislante flexible de calor elevado, alrededor del alambre.

15

**Ejemplo 88**

Condensador

20 Se colocó un trozo de 7,62 centímetros x 7,62 centímetros (3" x 3") de película (preparada a partir de la composición de 40% de anhídrido 4,4'-oxidiftálico, 10% de 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y 10% de *para*-fenilendiamina y 40% de 4,4'-diaminodifenilsulfona, como anteriormente usando una cuchilla limpiadora de 381 micrómetros (15 mil)) entre dos trozos de hoja metálica de cobre de 5,08 centímetros x 5,08 centímetros (2" x 2"). El apilamiento se prensó entonces entre las placas paralelas de una prensa calentada a 404°C (760°C) durante un minuto con tres toneladas de presión en el ariete hidráulico. El artículo resultante, que tiene una calificación de adhesión de 4 mediante el ensayo descrito previamente, es un condensador que consiste en dos conductores paralelos separados por un aislante de poliimida delgado.

25

30 Todas las patentes, solicitudes de patentes y otras publicaciones descritas aquí se incorporan como referencia en su totalidad como si se expusiesen por completo.

## REIVINDICACIONES

1. Artículo que comprende una película colada con la ayuda de disolvente, comprendiendo la película:

5 una poliimida que comprende unas unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina que comprende 4,4'-diaminodifenilsulfona y p-fenilendiamina;

10 en la que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 190°C y 400°C; y

en la que la película presenta

15 un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C,  
un espesor comprendido entre 0,1 y 250 micrómetros, y  
menos de 5% de disolvente residual en peso.

2. Artículo según la reivindicación 1, en el que el componente de dianhídrido comprende además un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en:

20 dianhídrido 2,2'-bis(1,3-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-metil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-fenil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-2-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
25 dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-3-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido de 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano;  
dianhídrido de 2,2-bis((4-(3,3-dicarboxifenoxi)fenil)hexafluoropropano);  
dianhídrido de 2,2-bis((4-(3,3-dicarboxifenoxi)fenil)propano);  
30 dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;  
dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;  
dianhídrido 2,2'-dibromo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 2,3,6,7-naftálico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico;  
35 dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilétertetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfónicotetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-dimetildifenilsilano tetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetano tetracarboxílico;  
40 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfuro tetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfóxido tetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3'-benzofenona tetracarboxílico;  
dianhídrido 3,3'-oxidiftálico;  
45 dianhídrido 3,4'-oxidiftálico;  
dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;  
dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;  
dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;  
dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;  
50 dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano;  
dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona;  
dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difeniléter;  
dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;  
dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;  
55 dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilpropano;  
dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;  
dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;  
dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;  
dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;  
60 dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;  
dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;  
dianhídrido de 4,4'-bisfenol A;  
dianhídrido 4,4'-carbonildiftálico;  
dianhídrido 4,4'-oxidiftálico;  
65 dianhídrido de 6,6'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,r-espirobi[1H-indeno];  
dianhídrido de 7,7'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-3,3',4,4',4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi[2H-1-benzopirano];

- dianhídrido de óxido de bis(ftálico)fenilsulfina;  
dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difetiléter;  
dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difetilmetano;  
dianhídrido hidroquinona diftálico;  
5 dianhídrido m-fenilen-bis(trifenilftálico);  
dianhídrido p-fenilen-bis(trifenilftálico);  
dianhídrido piromelítico;  
dianhídrido (3,3',4,4'-difetil)fenilfosfinatetracarboxílico;  
dianhídrido (3,3',4,4'-difetil)fenil(óxido de fosfina)tetracarboxílico;  
10 dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;  
dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;  
dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;  
dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno; y una combinación de los mismos.
- 15 3. Artículo según la reivindicación 1, en el que el componente de diamina comprende además una diamina seleccionada de entre el grupo que consiste en:
- 1,5-diaminonaftaleno;  
2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno]-6,6'-diamina;  
20 2,4-diaminotolueno;  
2,6-diaminotolueno;  
3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi[2H-1-benzopiran]-7,7'-diamina;  
3,3'-dimetoxibencidina;  
3,3'-dimetilbencidina;  
25 éter 4,4'-diaminodifenílico(4,4'-oxidianilina);  
sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo;  
4,4'-diaminodifenilmetano(4,4'-metilendianilina);  
4,4'-diaminodifenilpropano;  
bencidina;  
30 éter bis(4-aminofenílico);  
sulfuro de bis(4-aminofenilo);  
bis(4-aminofenil)sulfona;  
bis(4-aminofenil)metano;  
bis(4-aminofenil)propano;  
35 m-fenilendiamina;  
m-xililendiamina;  
p-xililendiamina; y una combinación de las mismas.
- 40 4. Artículo según la reivindicación 1, en el que el componente de diamina comprende además una diamina seleccionada de entre el grupo que consiste en m-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, y una combinación de las mismas.
5. Artículo según la reivindicación 1, en el que la película comprende además una nanoarcilla.
- 45 6. Artículo según la reivindicación 1, que comprende además hasta un 50% en peso de una película de poliimida reciclada que comprende unas unidades estructurales derivadas del componente de dianhídrido y un componente de diamina, en el que, antes del reciclaje, la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 210°C y 450°C; y la película presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que 60 ppm/°C, un espesor comprendido entre 1 y 250 micrómetros, y menos de un 5% de disolvente residual en peso.
- 50 7. Artículo según la reivindicación 1, en el que la película está dispuesta sobre un primer sustrato, y el primer sustrato se selecciona de entre el grupo que consiste en cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, un material cerámico y un polímero.
- 55 8. Artículo según la reivindicación 7, en el que el polímero es una película de poliimida colada con la ayuda de disolvente que comprende unas unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina que comprende p-fenilendiamina;
- 60 en la que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 190°C;
- en la que la película presenta
- 65 un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C,  
un espesor comprendido entre 0,1 y 250 micrómetros, y

menos de un 5% de disolvente residual en peso;

5 en el que la poliimida tiene menos de 15% molar de unidades estructurales derivadas de un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido bifeniltetracarboxílico, un dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, un éster de ácido bifeniltetracarboxílico, y una combinación de los mismos.

10 9. Artículo según la reivindicación 1, en el que la película está dispuesta sobre un primer sustrato y comprendiendo además un segundo sustrato dispuesto sobre un lado de la película opuesto al primer sustrato, en el que el segundo sustrato se selecciona de entre el grupo que consiste en cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, un material cerámico, un polímero, y una combinación de los mismos.

15 10. Artículo según la reivindicación 9, en el que el polímero es una película de poliimida colada con ayuda de disolvente que comprende unas unidades estructurales derivadas de la polimerización de un componente de dianhídrido que comprende un dianhídrido seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido 3,4'-oxidiftálico, dianhídrido 3,3'-oxidiftálico, dianhídrido 4,4'-oxidiftálico, y sus combinaciones, con un componente de diamina que comprende p-fenilendiamina;

en la que la poliimida tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 190°C;

20 en la que la película presenta

un coeficiente de dilatación térmica menor que 30 ppm/°C,  
un espesor comprendido entre 0,1 y 250 micrómetros, y  
25 menos de 5% de disolvente residual en peso;

en el que la poliimida tiene menos de 15% molar de unidades estructurales derivadas de un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido bifeniltetracarboxílico, un dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, un éster de ácido bifeniltetracarboxílico, y una combinación de los mismos.

30 11. Artículo según la reivindicación 1, en el que el artículo es un laminado que comprende además una capa conductora que comprende un metal, estando la película dispuesta de forma adherente sobre una cara de la capa conductora.

35 12. Artículo según la reivindicación 11, en el que el metal es cobre.

13. Artículo según la reivindicación 1, en el que el artículo es un circuito impreso flexible que comprende una capa de cobre dispuesta de forma adherente sobre la película de poliimida.

40 14. Artículo según la reivindicación 1, en el que el artículo es un condensador que comprende la película de poliimida dispuesta entre un primer sustrato metálico y un segundo sustrato metálico.

15. Artículo según la reivindicación 1, que comprende además un sustrato de alambre eléctricamente conductor, revistiendo la película de poliimida de forma circundante por lo menos una parte de la superficie del alambre.

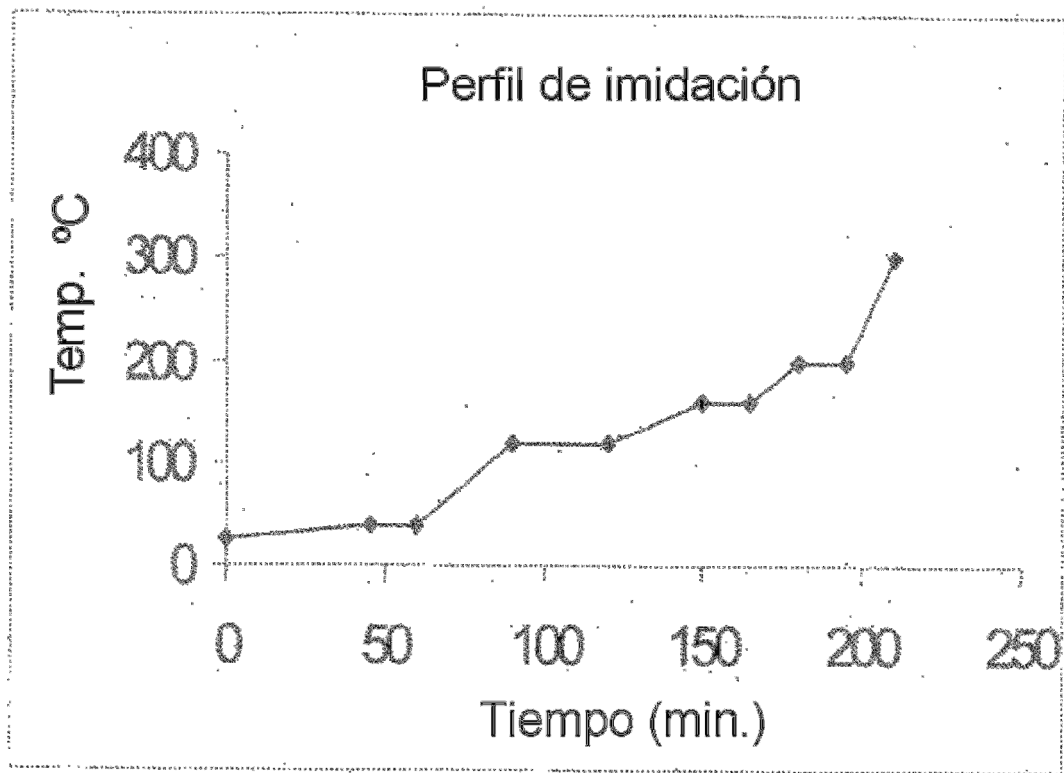


FIG 1