

409054



15 DIC. 1972

409054

P.- 52.633

W.E. Case Nº 43.177

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08J, C08K

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años.

A nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Westinghouse Building, Gateway Center,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA IMPEDIR QUE LAS PELICULAS DE TIPO
POLI-IMIDA SE ADHIERAN A UN SUBSTRATO"

(Clase Internacional C08g D21h)

409054



Esta invención se refiere al desprendimiento de resinas de tipo poli-imida de substratos.

5 Las películas de resinas se pueden preparar extendiendo una solución de la resina sobre un substrato, calentando para evaporar el disolvente y para curar la resina, y desprendiendo la resina del substrato. Sin embargo, hasta ahora este método no ha dado buenos resultados con resinas de tipo poli-imida porque estas resinas se pegan tan tenazmente al substrato que en muchos casos no se pueden separar o se rompen o deterioran durante el desprendimiento.

10 Se han dedicado muchos esfuerzos para encontrar un agente de desprendimiento adecuado para resinas de tipo poli-imida, y se han probado sin éxito la mayoría de los agentes de desprendimiento comunes. Por ejemplo, se probaron diversos tipos de fluoro-hidrocarburos, tanto como recubrimiento de substrato como ingrediente de la resina en proporción del 0,1%, pero o bien la resina no mojaba la superficie del substrato, o la película no podía desprenderse del substrato. Se probaron también, con idénticos resultados infructuosos, substratos de politetrafluoretileno y papeles de desprendimiento recubiertos con silicona y poliolefinas.

20 De acuerdo con la presente invención, un método para impedir que las películas de resina de tipo poli-

9.12.72

409054



5 -imida se ahieran a un substrato comprende, o bien recubrir el substrato con una capa de un éster orgánico de ácido fosfórico, o incorporar dicho éster en dicha resina en una cantidad comprendida entre 0,04 y 1% en peso de la última antes de formar la película de resina de tipo poli-

10 Se ha encontrado que películas de resinas de tipo poli-imida que contienen un éster orgánico de ácido fosfórico mojarán un substrato pero no se pegarán al mismo. El éster orgánico de ácido fosfórico se puede extender también sobre el substrato y la resina mojará el substrato pero no se pegará al mismo. La película se puede desprender fácilmente por medios manuales y mecánicos, sin romperse o deteriorarse.

15 El éster orgánico de ácido fosfórico tiene - deseablemente la fórmula general:



25 en la que R es un grupo alifático que contiene de 1 a 15 átomos de carbono y R_1 es hidrógeno ó R. Preferiblemente, R_1 es R, y R es un grupo alcoholilo que contiene de 6 a 8

409054



átomos de carbono, dado que estos compuestos son de precio bajo, se comportan de modo muy satisfactorio, y son comercialmente asequibles. Son vendidos por la firma Dupont Company bajo la marca registrada "Zelec UN" para uso como agente de desprendimiento para poliésteres, y bajo las marcas comerciales "Zelec NE" y "Zelec NK" para uso como agentes antiestáticos.

El éster de fosfato se puede utilizar con resinas de tipo poli-imida, esto es, resinas de poli(amida-imida), o con resinas de poli(ácido ámico) que se condensan a resinas de poli-imida como se conoce en la técnica.

Las resinas de poli-imida se pueden preparar haciendo reaccionar estequiométricamente un dianhídrido con una diamina y preferiblemente con una diamina aromática para mejor estabilidad térmica.

Las resinas de poli(amida-imida) se pueden preparar haciendo reaccionar estequiométricamente un compuesto que tiene ambos grupos funcionales, anhídrido y carboxilo, con una diamina (preferiblemente una diamina aromática para mejor estabilidad térmica); opcionalmente, puede incluirse en la reacción un dianhídrido. Las resinas de poli(amida-imida) se pueden preparar también haciendo reaccionar estequiométricamente un dianhídrido con una diamina que contenga al menos un grupo amido.

Ejemplos de dianhídridos adecuados incluyen dianhídrido piromelítico, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenona-

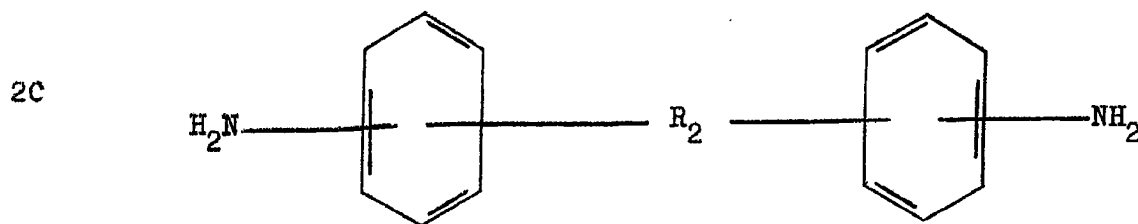
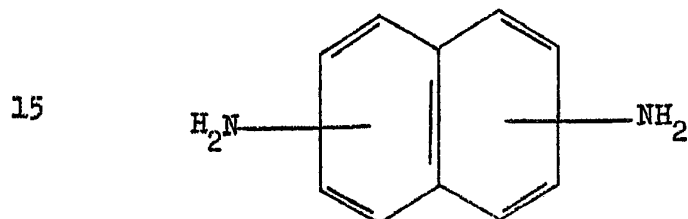
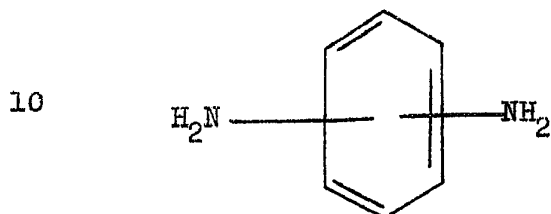
10.12.72

409054



-tetracarboxílico, dianhídrido de tetrahidrofurano, y dianhídrido de ciclopentadieno.

La diamina preferida es 4,4'-oxidianilina (esto es, éter 4,4'-diamino-difenílico), debido a que proporciona una combinación satisfactoria de propiedades químicas, térmicas, y eléctricas. Otras diaminas adecuadas incluyen compuestos que tienen las fórmulas siguientes:



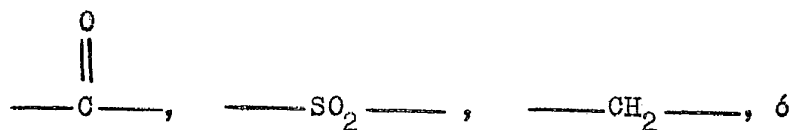
25

11.12.1972

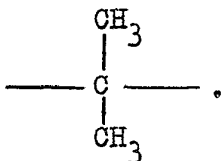
409054



en las que R_2 es —, —O—, —S—,



5



A continuación se dan ejemplos de diaminas adecuadas que contienen un grupo amido; se prefiere la 3,4'-diamino-benzanilida.

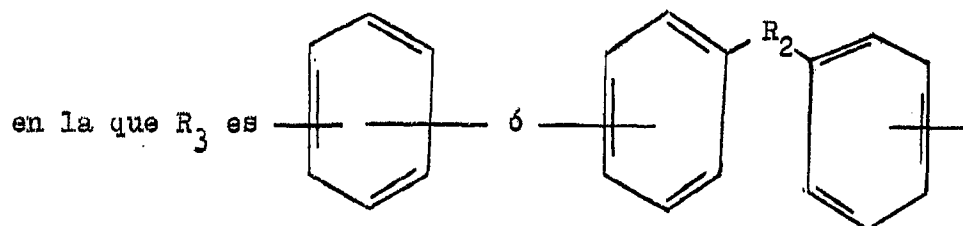
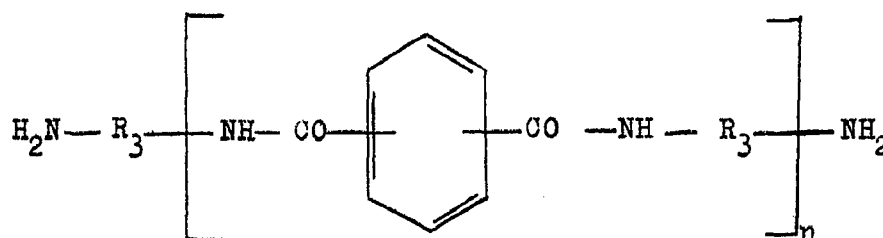
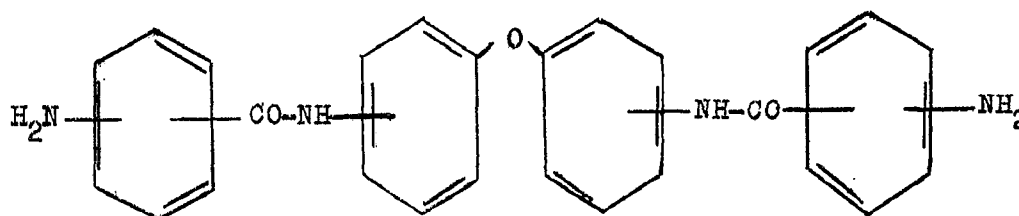
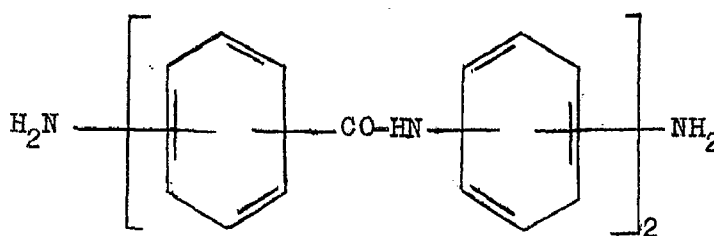
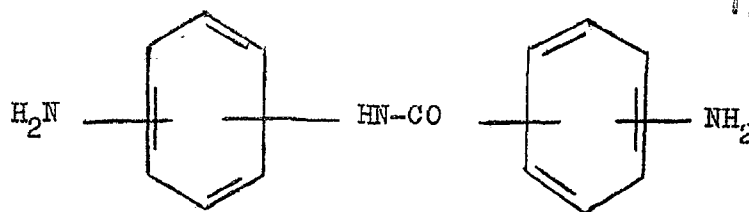
10

11.12.72

409054



15
15 FEB. 1972



11.12.72



y n es un número entero comprendido entre 1 y aproximadamente 500.

Los compuestos que tienen ambos grupos funcionales, anhídrido y carboxilo, incluyen el anhídrido trime-
lítico y sus derivados tales como el cloruro de ácido en la
5 posición 4 (es decir, el anhídrido 4-cloro-formil-ftálico).

El éster del ácido fosfórico se puede aplicar directamente al substrato. Se extiende una cantidad suficien-
te de éster sobre el substrato con una tela u otro medio pa-
10 ra cubrir la superficie y se elimina el exceso frotando con un trapo.

Se puede añadir a la resina de tipo poli-imida de 0,04 a 1% (referido al peso de resina) de éster de ácido fosfórico, para impedir que aquélla se pe ue al substrato.
15 Puesto que las concentraciones elevadas de éster pueden dar lugar a que la película se desprenda espontáneamente durante el curado, y las concentraciones bajas pueden hacer que sea difícil el desprendimiento de la película, es preferible -
utilizar de 0,08 a 0,1% de éster (referido al peso de la re-
20 sina). Es preferible mezclar el éster con la resina más bien que recubrir el substrato directamente, con objeto de eliminar la operación de recubrimiento.

La resina se disuelve en un disolvente de tal manera que se pueda extender fácilmente sobre el substrato.
25 Generalmente es satisfactoria una solución de concentración

409054



comprendida entre 5 y 35%. El disolvente preferido es dimetilacetamida, debido a que se evapora con facilidad y es compatible con la resina. Otros disolventes adecuados incluyen sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, y N-metilpirrolidona. La solución de resina se vierte luego sobre un substrato y se extiende uniformemente sobre el mismo con una espátula de aplicación de recubrimientos o un rascador de regulación de espesores, para dar una película uniforme. La película se cura después a la temperatura de curado de la resina particular que se utiliza. Se enfría la película y se desprende del substrato a mano. Una película típica - puede tener un espesor comprendido entre aproximadamente 5,1 micras y aproximadamente 254 micras, y puede variar en tamaño desde 20 cm x 25 cm a 50 cm x 304,8 metros. La película se puede cortar en cintas, y puede utilizarse como material aislante de la electricidad para bobinados de motores.

La invención se ilustrará a continuación por los ejemplos que siguen:

20

EJEMPLO I

Se preparó una solución al 20% en dimetilacetamida de una resina de poli(amida-imida) formada haciendo reaccionar estequiométricamente el cloruro de ácido sustituido en la posición 4 del anhídrido trimelítico y 4,4'-oxidianilina.

11.12.72

409054



A partir de dicha solución inicial se prepararon otras siete soluciones que contenían diversos porcentajes (basados en la resina) de un éster preferido de ácido fosfórico, a saber, "Zelec UN".

5 Se aplicó una capa de 304 micras de estas soluciones a placas de vidrio de 25 cm x 30 cm, a placas de acero inoxidable de 25 cm x 30 cm, y/o a hojas de aluminio de 50 cm x 304,8 metros de acuerdo con la tabla siguiente:

10	% de éster de ácido fosfórico	Substrato		
		Vidrio	Acero Inoxidable	Aluminio
	0	x	x	x
	0,07			x
	0,08	x	x	
15	0,09			x
	0,11	x	x	
	0,15			x
	0,25	x	x	
	0,5	x	x	

20

Además de ello, se recubrieron substratos de vidrio y de acero inoxidable con "Zelec UN", se frotaron con una tela seca, y se recubrieron con una capa de 304 micras de la solución inicial.

25

En todos los casos, las soluciones mojaban el

11.12.72

409054



substrato.

Las películas se curaron en un horno con tiro de aire forzado a 100°C durante 15 minutos, a 150°C durante 15 minutos, a 200°C durante 10 minutos, a 250°C durante 5 minutos, y a 300°C durante 5 minutos. Las películas secas resultantes tenían un espesor de aproximadamente 38 micras.

Las películas de la solución inicial aplicadas sobre los substratos de vidrio, acero inoxidable, y aluminio que no se habían recubierto con el éster de ácido fosfórico, no pudieron desprenderse a mano y tuvieron que ser arrancadas por raspado en pequeños fragmentos. Todas las películas restantes se desprendieron con extremada facilidad a mano en piezas enteras y sin deteriorarse.

EJEMPLO II

Se prepararon tres soluciones al 20% en dimetilacetamida de una resina de poli(amida-imida) preparada haciendo reaccionar estequiométricamente el cloruro de ácido sustituido en la posición 4 del anhídrido trimelítico y 4,4'-oxidianilina, las cuales contenían 0,07% (basado en la resina), 0,09%, y 0,15% de un éster preferido de ácido fosfórico, a saber, "Zelec UN". Estas soluciones se vertieron continuamente por colada sobre una hoja de aluminio de 50 cm x 67 metros que se movía a una velocidad de 61 cm por minuto a lo largo de un horno que tenía cuatro zonas de temperatura, de

11.12.72

409054

15 D



5 4,57 m de longitud cada una de ellas, comprendidas entre 50 y 100°C, 110°C y 180°C, 190°C y 225°C, y 225°C y 295°C. La película resultante de 38 micras se desprendió inicialmente a mano y luego se enrolló sobre un mandril. Se desprendía muy fácilmente, sin sufrir deterioro alguno.

EJEMPLO III

10 Se preparó una solución inicial al 20% en sulfóxido de dimetilo de una resina de poli-imida obtenida haciendo reaccionar estequiométricamente dianhídrido 3,3',
15 4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, y 1,4-diamino-benceno. A una parte de la solución se añadió 0,1% (basado en la resina) de fosfato de etilisopropilo y se recubrió con el fosfato una placa de Inconel de 25 cm x 25 cm. La solución inicial se aplicó a la placa recubierta y se aplicó a una segunda placa de Inconel la solución que contenía el fosfato.
20 Ambas placas se curaron a 295°C durante 35 minutos. La película resultante se desprendió fácilmente de ambas placas a mano, sin sufrir daño alguno.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 7 de Diciembre de 1971, bajo el número 205.700, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

11.12.72

409054 15



REIVINDICACIONES

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

10 1.- Un método para impedir que las películas de resina de tipo poli-imida se adhieran a un substrato, que comprende, o bien recubrir el substrato con una capa de un éster orgánico de ácido fosfórico, o incorporar dicho éster en dicha resina en una cantidad comprendida entre 0,04 y 1% en peso de la última antes de formar la película de resina de tipo poli-imida sobre el substrato.

15 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster tiene la fórmula general:



en la que R es un grupo alifático que contiene de uno a quince átomos de carbono y R₁ es hidrógeno o R.

25 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R₁ es R y R es un grupo alcohilo que contiene de seis a ocho átomos de carbono.

11.12.72

- 13 -

ME

409054



4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que la resina de tipo poli-imida contiene de 0,08 a 0,1% en peso del éster.

5 5.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resina de tipo poli-imida es una resina de poli(amida-imida).

10 6.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina se disuelve en un disolvente y se aplica al substrato en forma de una solución de concentración comprendida entre 5 y 35%.

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el disolvente es dimetilacetamida.

8.- Un método para impedir que las películas de tipo poli-imida se adhieran a un substrato.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

15 DIC. 1972

Alberto de Lizaso
Por Fecsa

11.12.72
JGA

mlc