

413888

-1 J 

P.- 53.970

W.E. Case No. 43646

Int. Cl.: C25D

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

F.C. 13-5-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

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

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION NO ACUOSA DE
ACIDO POLIAMICO PARA ELECTRODEPOSICION"

(Clase Internacional C23b)

25-5-73

- 1 -

413888

-1 J



Esta invención se refiere a composiciones de electrodeposición de ácido poliámico, no acuosas.

5 Cuando se aplica un potencial de corriente continua a través de una emulsión, suspensión o solución que contiene partículas o moléculas cargadas, éstas últimas emigran hacia el electrodo que tiene carga opuesta. Este fenómeno se denomina en general, electroforesis y se utiliza para aplicar recubrimientos sobre superficies metálicas con fines de aislamiento eléctrico, imprimación de pinturas, protección contra la intemperie y semejantes.

15 La mayoría de las técnicas de deposición electroforética de polímeros seguidas en la industria, llevan consigo sistemas acuosos. Sin embargo, las deposiciones acuosas están, en general, marcadamente afectadas y viciadas por el desprendimiento de gases en los electrodos. Este desprendimiento de gases, que procede de la electrólisis del agua, puede dar como resultado recubrimientos de polímeros muy picados, lo que les hace en particular inadecuados para aislamientos eléctricos.

20 Además, los sistemas de emulsión acuosos están, en general, afectados por la dificultad para controlar la tensión superficial, las condiciones necesarias del pH y por dificultades de viscosidad.

25 Recientemente se han puesto en uso resinas



poliimídicas, como películas de aislamiento eléctrico a alta temperatura. Las películas poliimídicas se producen en general mediante el moldeo en película de una solución en un disolvente no acuoso, seguido por un curado por ca
5 lor. En breve, ésto lleva consigo disolver un polímero de ácido poliámico adecuado en un disolvente, moldear la solución uniformemente sobre una superficie uniforme y después calentar lentamente hasta que se produce una película aislante adecuada poliimídica partiendo del de-
10 rivado polímero ácido. Un problema grande con el método de moldeo en solución es que solamente pueden producirse en una capa única, películas relativamente delgadas (0,0025 mm para piezas moldeadas en hoja). Los recubrimientos o espesores de película mayores requieren un
15 sistema de varias capas, secándose y curándose cada capa antes de aplicar la capa subsiguiente. Asimismo se tropieza con dificultades para recubrir uniformemente esquinas y en particular bordes afilados. El recubrimiento con poliimidas de objetos de forma irregular ha demostrado ser imposible por los costos del moldeo en solución y
20 del equipo necesarios en este método.

Como solución parcial, han sido desarrolla-
das técnicas de deposición electroforéticas para ácidos poliámicos en un sistema acuoso de emulsión. Sin embargo,
25 tal sistema acuoso de electrodeposición de polímeros,

413888



adolece todavía de las desventajas anteriormente descri-
tas de picadura de la película. Aun cuando la mayor par-
te de las técnicas de deposición electroforéticas de po-
limeros aplicadas en la industria llevan consigo proce-
5 sos acuosos, han sido usados también algunos sistemas or-
gánicos. Estos sistemas han incluido resinas vinílicas,
resinas apoxídicas y polimeros y copolimeros que contie-
nen carboxilos, tales como ácido poliacrílico, copolime-
ros de acetato de vinilo/ácido maleico, copolimeros de
10 etileno/ácido itacónico y copolimeros de etileno/ácido
maleico, entre otros.

Se ha encontrado que existen gran número
de variables en sistemas electrodepositados no acuosos,
en lo que respecta a la proporción entre polímero y di-
15 solvente y entre disolventes dentro del sistema disolven-
te, y que cada polímero y cada sistema usados presenta
sus propios problemas característicos en su dilución o
suspensión y deposición.

Conforme a la presente invención un método
20 de fabricación de una composición no acuosa de electrode-
posición de ácido poliámico comprende hacer reaccionar 1
parte en peso de ácido poliámico y 12,5-15,5 partes en
peso de un disolvente orgánico, no acuoso, del ácido con
0,8 - 1,5 partes en peso de una base que contiene nitró-
25 geno, para formar una sal orgánica, y añadir a la sal,



7-9 partes en peso de un no disolvente de la sal, no acuoso, orgánico, no electrolizable, para proporcionar una solución de sal en el interior de la mezcla disolvente.

5 Las porciones expuestas de conductores eléctricos de forma regular e irregular pueden ahora ser recubiertas uniformemente y con gran espesor, con buen recubrimiento de esquinas y sin picadura, en una sólo operación de recubrimiento, mediante la electrodeposición
10 ción de un ácido poliámico a partir de la composición no acuosa, seguida por imidización, en general por un curado por calor, para producir la poliimida correspondiente.

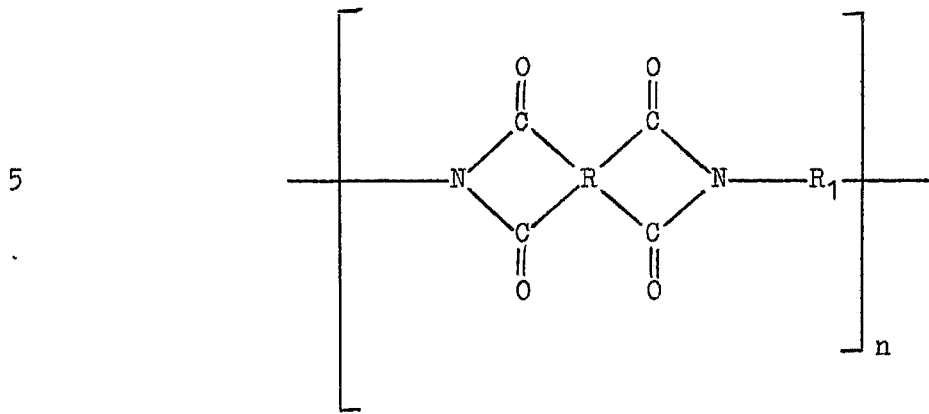
15 Una de las películas imídicas curadas, después de la electrodeposición de un polímero de ácido poliámico y calentamiento subsiguiente según esta invención, comprende polímeros de poliimidas aromáticas que tienen la unidad recurrente :

20

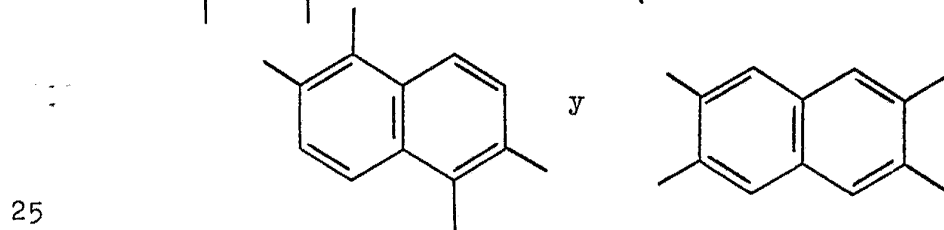
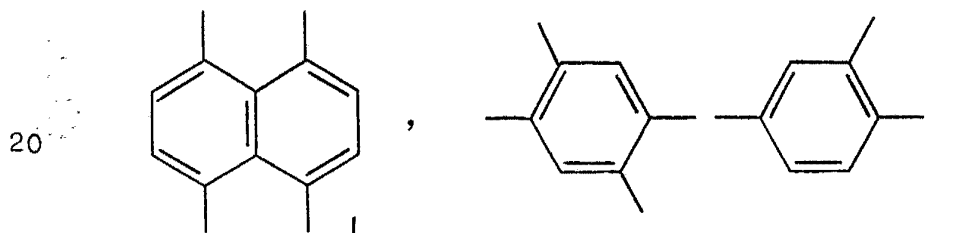
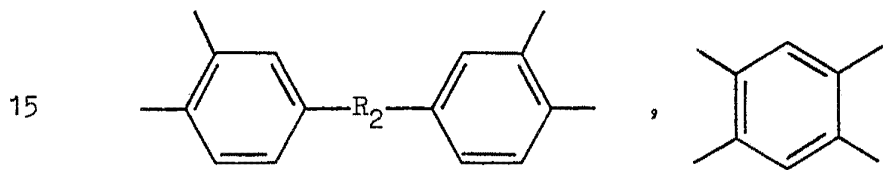
25

25-5-73

413888



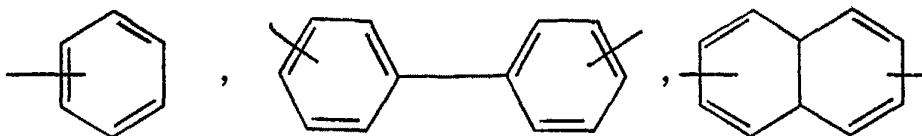
en la que n es por lo menos 15, R es por lo menos un radical orgánico tetravalente de :



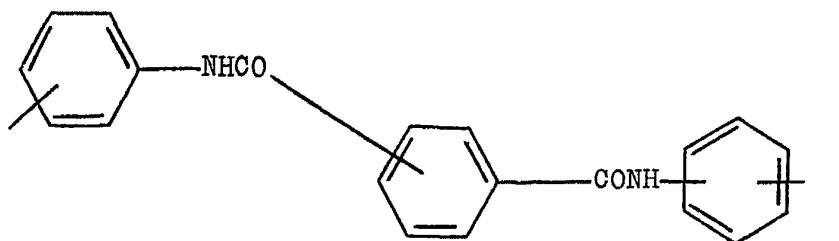


siendo R_2 un radical divalente de un hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical carbonilo, oxi, sulfo o sulfonilo; R_1 es, por lo menos, un radical divalente de los siguientes:

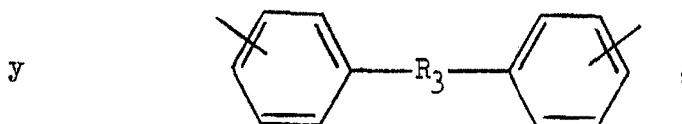
5



10



15



20

en las que R_3 es un radical orgánico divalente seleccionado entre un R_2 o un radical silícico o amido. Los polímeros que contienen dos o más de los radicales R y/o R_1 , en especial series múltiples de R_1 que contienen radicales

413888



amido, son particularmente valiosos en algunos casos.

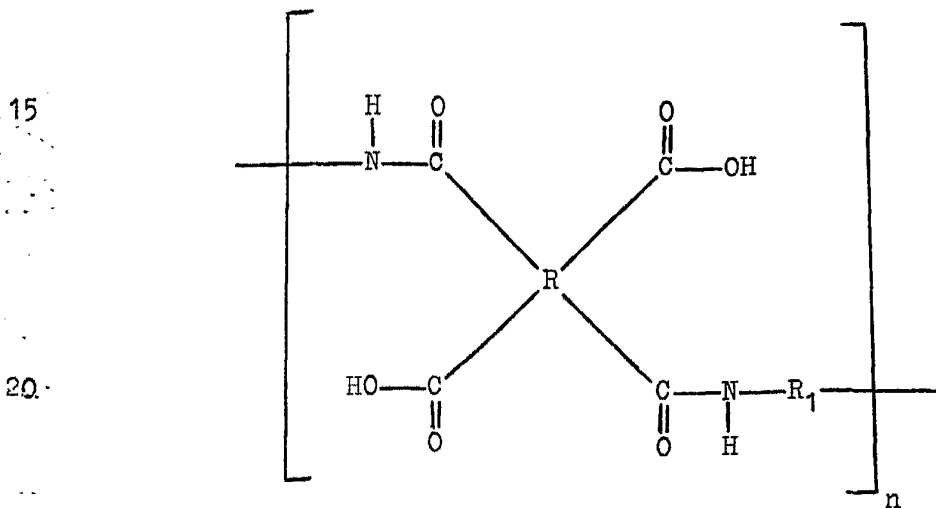
Las películas para altas temperaturas, esen
cialmente insolubles, reticuladas, descritas, derivan de
ciertos ácidos poliámicos aromáticos solubles en solu-
5 ción en un disolvente. En la presente invención se hace
reaccionar el ácido poliámico para formar una sal en un
sistema de dos disolventes. La película precursora des-
pués de su aplicación a un substrato metálico adecuado u
otro tipo adecuado de substrato eléctricamente conductor
10 mediante métodos de electrodeposición, se calienta duran-
te un periodo de tiempo suficiente para curar la pelícu-
la precursora hasta su estado resinoso sólido.

En general, los precursores de ácido poliá-
mico solubles se preparan mezclando un dianhidrido tetra-
15 carboxílico aromático adecuado con una diamina aromática
en un disolvente adecuado a temperatura ambiente. La mez-
cla o solución se agita hasta alcanzar la viscosidad má-
xima. Son ejemplos de dianhidridos adecuados dianhidrido
piromelítico, dianhidrido benzofenona-tetracarboxílico,
20 dianhidrido naftalentetracarboxílico y semejantes. Son
ejemplos de diaminas adecuadas m-fenilendiamina, metilen-
dianilina, éter diaminodifenílico, diaminobenzanilida y
semejantes. Los precursores de ácido poliámico son bien
conocidos y pueden adquirirse comercialmente en solucio-
25 nes en disolventes.



Se emplea el mismo procedimiento general cuando se usa en lugar del dianhidrido aromático antes citado un anhídrido tricarboxílico aromático, por ejemplo, cloruro del anhídrido trimelítico o el cloruro de éster diácido de anhídrido trimelítico. Las diaminas
 5 anteriormente citadas son también adecuadas para usar con los derivados de anhídridos tricarboxílicos.

Uno de los polímeros de ácido poliámico aromático adecuado para usar como precursor de ácido poliámico soluble en esta invención tiene la unidad recurrente :
 10



413888



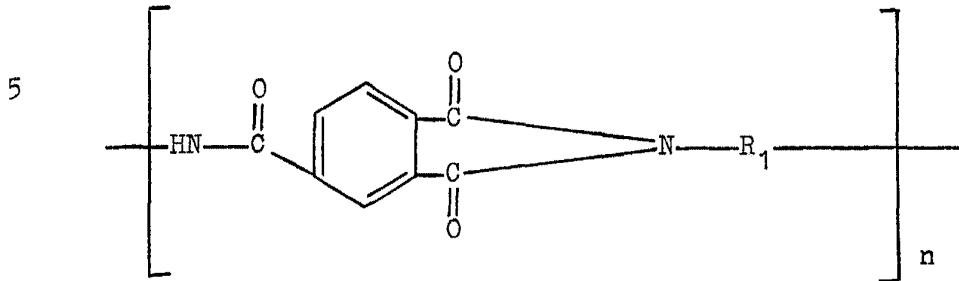
en la que n es por lo menos 15 y R y R₁ son idénticos a la descripción anteriormente indicada en esta Memoria con relación a las resinas sólidas aromáticas poliiimídicas y poliamido-imídicas. Debe comprenderse que los ácidos poliámicos adecuados pueden contener también dos o
5 más de los radicales R y/o R₁.

Los disolventes adecuados para los ácidos poliámicos son disolventes apróticos, es decir, disolventes que ni ceden protones al soluto ni ganan protones del soluto, por ejemplo, los disolventes orgánicos normalmente líquidos del tipo de N,N-dialcoholcarboxilamida, preferiblemente los miembros de este tipo de peso molecular inferior, tales como dimetilacetamida, dimetilformamida y N-metil-2-pirrolidona. Otros disolventes
10 apróticos útiles incluyen dimetilsulfóxido y piridina. Los disolventes pueden usarse individualmente o en combinaciones de dos o más. Los disolventes se eliminan con facilidad por calentamiento en una torre de desecación o una estufa.

Además de la unidad recurrente aromática poliiimídica y poliamido-imídica antes mencionada, en la que R era un radical orgánico tetravalente, otras resinas curadas que son particularmente adecuadas como películas que pueden ser electrodepositadas conforme a esta
15 invención, derivan de un anhídrido trivalente y tienen



la estructura :

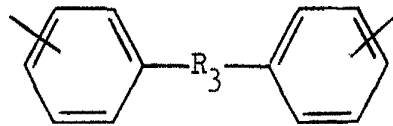


10

en la que R_1 y n son idénticos a la descripción dada anteriormente en esta Memoria con relación a las resinas aromáticas sólidas poliimídicas y poliamido-imídicas.

15 Se proporcionan películas particularmente valiosas cuando R_1 es:

20



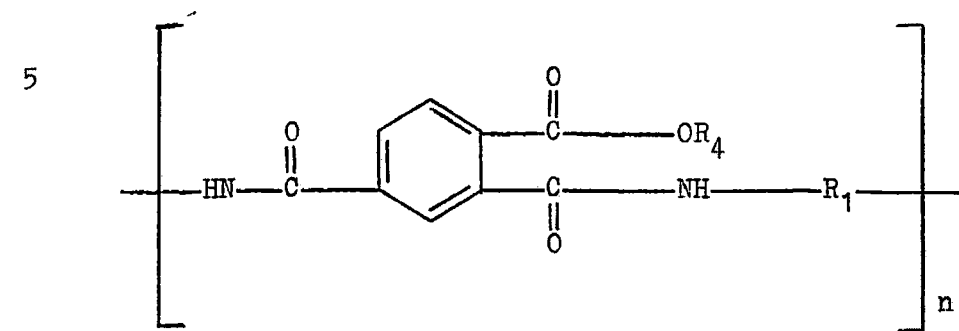
en la que R_3 es un radical oxi o metileno ($-\text{CH}_2-$).

25 Los precursores de ácido poliámico solubles para las resinas poliamido-imídicas trivalentes de

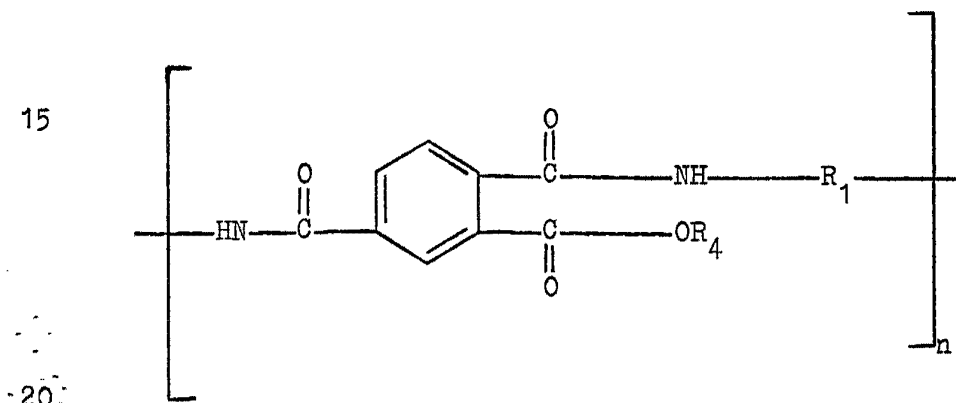
413888



rivadas anteriores incluyen, en forma repetida, una o amb
 bas de las estructuras:



y



en la que R_1 y n son idénticos a la descripción ante-
 riormente indicada en esta Memoria y R_4 se selecciona
 del grupo que consta de, radicales -H, alcoholo o arilo.

25 Para detalles concernientes a la preparación de estos

413888



5 ácidos poliámicos solubles y las resinas sólidas procedentes de ellos, puede hacerse referencia a las Patentes del Reino Unido Nos. 1.056.564 y 1.032.649. Los mismos disolventes anteriormente indicados pueden ser usados para los ácidos poliámicos aromáticos anteriores.

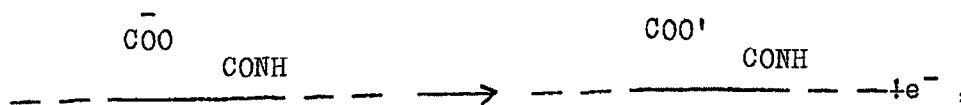
10 En el procedimiento de esta invención, han sido electrodepositados con éxito ácidos poliámicos partiendo de soluciones no coloidales de sales de amina de los mismos ácidos poliámicos en sistemas de disolventes orgánicos mixtos. La composición eléctricamente conductora de esta invención consta de una solución de la sal orgánica de amina del precursor poliimídico, dentro de una mezcla disolvente orgánica críticamente equilibrada y tiene una zona de pH comprendida entre 8 y 10. El contenido de sólidos para la composición de electrodeposición debe estar comprendido entre 2 y 5 % en peso aproximadamente, basado en el ácido poliámico y el disolvente total.

15 El procedimiento es muy complejo y probablemente lleva consigo la formación de sal del polímero :

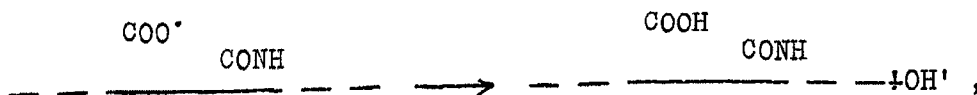
25

25-5-73

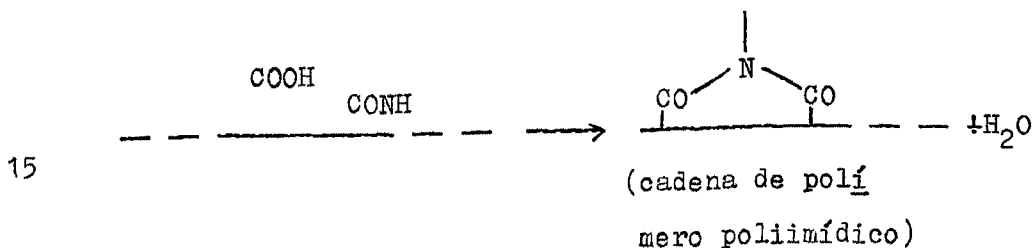
413888⁻¹



5



10 y al reticular por el calor



15

20 El líquido no acuoso que se añade a la solución de sal del ácido es un disolvente no electrolizable que no es capaz de disolver la sal de ácido de la cadena de polímero. Este no disolvente de la sal de ácido del polímero no debe desprender gas en proporción grande

25 en los electrodos, debido a electrólisis, cuando se apli

413888



ca un voltaje al sistema. Los disolventes preferidos son disolventes no electrolizables que no son disolventes de la sal de ácido del polímero y pueden incluir cetonas líquidas, alifáticas (de cadena normal y de cadena ramificada) y aromáticas, tales como, por ejemplo, acetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona, dietil-cetona, óxido de mesitilo, ciclohexanona, metil-n-butyl-cetona, etil-n-butyl-cetona, metil-n-amil-cetona, acetofenona, metil-n-hexil-cetona, isoforona y di-isobutil-cetona.

Los compuestos que contienen nitrógeno básico que reaccionan con el polímero ácido formando una sal de ácido incluyen aminas orgánicas alifáticas terciarias y aminas aromáticas tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilemina, N,N-dimetilbencilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butylamina, N-etilpiperidina, N-alilpiperidina, N-etilmorfolina, N,N-dietil-m-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N-alilmorfolina, N,N-dietilanelina, piridina e imidazoles tales como, por ejemplo, imidazol, 1-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 1-propilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-etil-2-metilimidazol y 1-fenilimidazol.

Para preparar la composición de electrodeposición, los materiales componentes deben ser añadidos con proporciones en tanto por ciento en peso críticas. El

413888



procedimiento para preparar la solución no coloidal consiste en (1) hacer reaccionar un polímero de ácido poliá
mico en solución en un disolvente orgánico no acuoso,
que es de preferencia no electrolizable, con una base
5 que contiene nitrógeno seleccionada del grupo que consta
de aminas e imidazoles, para formar una sal de ácido,
(2) añadir a la solución de sal un no disolvente orgá-
nico, no acuoso, de la sal de ácido poliámico, que es
sustancialmente no electrolizable, para proporcionar la
10 solución no coloidal.

La composición de electrodeposición se
forma por adición de 1 parte en peso de polímero de áci
do poliámico, 12,5-15,5 partes de disolvente de dicho
ácido, 0,8-1,5 partes de base que contiene nitrógeno y
15 7-9 partes de no disolvente de la sal del ácido. Por de-
bajo de 12,5 partes de disolvente del polímero, basadas
en 1 parte en peso de ácido, se tendrán problemas de
viscosidad y precipitación, y más de 15,5 partes de di-
solvente del polímero impedirán el recubrimiento elec-
20 trolítico debido a que el polímero permanecerá en solu-
ción. Por debajo de 7 partes de no disolvente de la sal
de ácido se impedirá el recubrimiento electrolítico de-
bido a que el polímero permanecerá disuelto en las pro-
ximidades del ánodo. Por encima de unas 9 partes de no
25 disolvente de la sal de ácido se originará precipitación

413888



del polímero dentro del medio de dos disolventes.

El equilibrio crítico entre no disolvente y disolvente mantiene justamente apenas la sal del polímero en solución. Para formar esta composición en estado de solución no coloidal, el no disolvente de la sal debe añadirse a los otros ingredientes y no a viceversa. Esto proporciona una composición de electrodeposición que dará lugar a recubrimientos sumamente uniformes y regulares para cobertura tanto de superficies planas como de esquinas, en vez de cobertura de esquinas gruesa o fina, de conductores planos recubiertos.

Apreciablemente existen menos problemas cuando se utiliza esta composición de electrodeposición no coloidal, dado que los tiempos de estabilidad de los baños son mucho mayores, la composición es más conductora, lo que permite el uso de diferencias de potencial más bajas, y se reduce al mínimo la precipitación o aglomeración del polímero en el interior del baño, cuando se compara con sistemas coloidales equivalentes. La sustitución de los disolventes o bases por compuestos electrolizables cualesquiera, tales como agua, metanol, etanol, hidróxido amónico y soluciones acuosas de hidróxido sódico o hidróxido potásico, ocasionará picadura en la película electrodepositada final. Pueden añadirse a la composición pequeñas cantidades efectivas de partículas

413888



de carga como tales, o como pigmentos o lubricantes finamente divididos, para una diversidad de usos finales tales como paneles coloreados recubiertos o películas delgadas antifricción.

5 La invención será ilustrada a continuación con referencia a los Ejemplos siguientes :

EJEMPLO 1

10 Se formó una composición de electrodeposición no coloidal de ácido poliámico: (1) mezclando 33
gramos de polímero de ácido poliámico disuelto en 179
gramos de disolvente del polímero (200 ml de una solu-
ción de esmaltado de alambres poliimídica que poseía un
15 contenido de sólidos de 16,5% en peso y vendida comer-
cialmente por DuPont bajo el nombre registrado Esmalte
Poliimídico para Alambres Pyre M.L.) con 329 gramos (300
ml) de disolvente del polímero de dimetilsulfóxido, y
añadiendo 29 gramos (40 ml) de trietilamina, gota a go-
20 ta, para producir la sal de amina que tiene presentes
grupos carboxilo libres. La solución resultante, que con-
tenía 0,9 partes en peso de amina orgánica y 15 partes
en peso de disolvente del polímero combinado, respecto
a 1 parte de polímero ácido, se agitó fuertemente, se ca-
25 lentó a unos 40°C y se mantuvo a esta temperatura duran-

413888⁻¹



te 20 minutos. (2) A esta solución se añadieron lentamente, agitando fuertemente, 236 gramos (300 ml) de acetona, un no disolvente de la sal del ácido, para proporcionar una composición que contenía 7 partes en peso de
5 no disolvente de la sal del ácido respecto a 1 parte del polímero ácido.

Aproximadamente 300 ml de esta composición de electrodeposición que tenía un pH de 8-9 aproximadamente, se añadieron a una cubeta de vidrio Pyrex de 17,5
10 cm x 17,5 cm x 12,5 cm, con dos electrodos de cobre de 15 cm x 10 cm x 0,05 cm (ánodo y cátodo) conectados a un suministro de energía de corriente continua de voltaje variable. La separación entre ánodo y cátodo a través de la composición de electrodeposición era de 3,75 cm. Se
15 aplicó durante un minuto una diferencia de potencial de 90 voltios. Bajo la influencia del campo eléctrico se considera que la sal se ioniza produciendo el ion trimetilamonio y el ion carboxilo del polímero, que seguidamente emigran respectivamente hacia el cátodo y el
20 ánodo. Durante este tiempo la corriente disminuyó desde un valor inicial de 700 mA a 250 mA y produjo un recubrimiento adherente sobre el ánodo sin formación alguna de gases de la composición. Las densidades de corriente variaron entre 0,39 y 1,08 mA/cm² de superficie de electrodo.
25

413888⁻¹



El electrodo recubierto se separó del baño de composición de electrodeposición de ácido poliámico, no coloidal, y se calentó lentamente desde 50°C a 350°C en una estufa de convección durante un periodo de tiempo de 45 minutos. Se obtuvo un recubrimiento en película uniforme, muy tenaz, libre de picaduras, flexible, y con buena cobertura de esquinas, de 0,025 mm de espesor. Tiempos de electrólisis aumentados produjeron recubrimientos más gruesos de hasta 0,076 mm. No hubo necesidad de agitar la composición aun durante tiempos de electrólisis superiores a 30 minutos y no se apreció precipitación o aglomeración de la resina. La composición pudo almacenarse hasta 3 semanas sin pérdida de estabilidad. El contenido de resina del baño pudo ser totalmente agotado sin mostrar efectos adversos sobre las propiedades del recubrimiento final.

Se han obtenido películas similares sobre electrodos de aluminio, cobre, níquel, hierro, zinc, titanio, plomo, estaño, acero inoxidable y platino, usando dimetilacetamida y 1-metilimidazol.

Se efectuaron una diversidad de ensayos sobre electrodos de aluminio de 0,025 mm de espesor que tenían áreas de 258 cm² y un recubrimiento poliimídico, aplicado mediante el método de esta invención, de espesor comprendido entre 0,018 y 0,028 mm. Se efectuaron

413888



determinaciones de los voltajes de perforación en diversas posiciones de uno de estos electrodos, conectando el electrodo a tierra y colocando un electrodo redondeado de 2,5 cm sobre la superficie de la película. Se empleó un suministro de energía de 60 Hz para llevar a cabo ensayos de resistencia dieléctrica conforme a la Norma ASTM D149. La diferencia de potencial de corriente continua entre la placa conectada a tierra y el electrodo redondeado fué aumentada hasta que ocurrió la perforación. Los valores de la perforación dieléctrica obtenidos estaban comprendidos entre 100 y 220 KV/mm con un valor promedio de 160 KV/mm.

Se llevó a cabo un ensayo de Mandril Cónico normal, sobre un electrodo de aluminio recubierto con poliimida. El recubrimiento no mostró agrietamiento o pérdida de adhesión hasta una curvatura de 1,59 mm. Ensayos de envejecimiento térmico llevados a cabo sobre un electrodo de aluminio recubierto con poliimida, según el Método AIEE 57, mostraron una duración prevista, superior a 10,000 horas a 250°C y ensayos de resistencia al doblado repetido según la Norma ASTM D-2176-63T mostraron un valor de 30.000 ciclos a 25°C sobre la película poliimídica desprendida. La resistencia al aislamiento del recubrimiento es infinita cuando está seco y es de aproximadamente 5×10^5 megaohmios después de hervir en agua.

413888



873

5 durante 10 minutos. Estos ensayos indican que las películas producidas mediante el método de esta invención se comparan muy favorablemente con películas poliimídicas moldeadas de soluciones que, en general, tienen resistencias dieléctricas de 136 KV/mm y vidas térmicas de unas 20.000 horas a 250°C.

10 También han sido usados como sustitutos del Pyre M.L. otros precursores de resina poliimídica. Se han obtenido resultados excelentes con soluciones de precursor de ácido polipiromelítámico, formadas por condensación de dianhidrido piromelítico con 3,4-diaminobenzanilida en proporciones estequiométricas, en dimetilacetamida como disolvente del polímero, para formar una solución que posee un contenido de sólidos de 18%
15 en peso aproximadamente a una viscosidad Gardner Holt de 2-3 a 25°C. También han sido incluidas pequeñas cantidades de pigmentos y lubricantes sólidos finamente divididos, en estas composiciones. La resina reticulada ha sido desprendida también del metal proporcionando películas flexibles y que pueden doblarse, que pueden encontrar uso en una diversidad de aplicaciones.
20

EJEMPLO 2

25 Se formó una composición de electrodeposición

25-5-73

413888



ción de ácido poliámico, no coloidal, con Pyre M.L.
exactamente como en el Ejemplo 1, excepto que se sus-
tituyó la trietilamina por 41,5 gramos (40 ml) de 1-me-
tilimidazol. La composición se añadió a un recipiente
5 rectangular de acero inoxidable de 30 cm x 20 cm x 10 cm.
El recipiente actuaba como cátodo mientras que el ánodo
era una bobina con devanado hecho sobre la horma, hexa-
gonal, de cobre, desengrasada, de quince centímetros,
que se sumergió centralmente en la composición antes
10 descrita. Se aplicó una diferencia de potencial de 10
voltios (1300 mA) durante un periodo de un minuto. La
bobina se separó del baño y se curó por calor en una es-
tufa de convección como en el Ejemplo 1. Esto produjo
un recubrimiento polimídico continuo, uniforme, exento
15 de picadura, de 0,025 mm de grosor, sobre la bobina de
forma irregular con cobertura uniforme de las superfi-
cies planas y de las esquinas. Se obtuvo una resisten-
cia dieléctrica aparente de 1900 voltios al sumergir to-
talmente la bobina en mercurio y someterla a un poten-
20 cial creciente (suministro de energía de 60 Hz) a 500
voltios/seg.

Las películas polimídicas electrodeposi-
tadas retienen sus propiedades físicas y mecánicas a lo
largo de un amplio intervalo de temperaturas. Esta capa-
25 cidad las hace por sí mismas especialmente útiles en

413888



aplicaciones que tienen temperaturas de funcionamiento altas.

Se encontró que cuando el componente de acetona de la composición fué reemplazado por agua, que se electrolizará, los recubrimientos de poliimida que se forman no se adhieren muy bien y están fuertemente picados, aun cuando se apliquen diferencias de potencial muy bajas, debido a la electrólisis del agua (productos gaseosos) en el ánodo, haciendo que los recubrimientos sean desventajosos para aplicaciones eléctricas, en contraposición con los recubrimientos de los Ejemplos 1 y 2.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Abril de 1.972, bajo el número 245.397, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

25-5-73

413888



5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Un método de preparar una composición no acuosa de ácido poliámico para electrodeposición, que comprende hacer reaccionar 1 parte en peso de ácido poliámico y 12,5-15,5 partes en peso de un disolvente orgánico, no acuoso, del ácido, con 0,8- 1,5 partes en peso de una base que contiene nitrógeno, para formar una sal orgánica y añadir la sal a 7-9 partes en peso de un no disolvente de la sal, no acuoso, orgánico, no electrolizable, para proporcionar una solución de sal en el interior de la mezcla disolvente.

20
25

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª,

25-5-73

- 26 -

413888



en el que la base que contiene nitrógeno es un imidazol
o una amina terciaria, el no disolvente de la sal es una
cetona, el disolvente orgánico del ácido es no electroli-
zable y la composición tiene un pH comprendido entre 8 y
10.

5

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª,
en el que la base que contiene nitrógeno es trimetilami-
na, trietilamina, N,N-dimetilbencilamina, tri-n-propila-
mina, tri-n-butilamina, N-etilpiperidina, N-alilpiperi-
dina, N-etilmorfolina, N,N-dietil-m-toluidina, N,N-die-
til-p-toluidina, N-alil-morfolina, N,N-dietilamilina,
piridina, imidazol, 1-metilimidazol, 4-metilimidazol,
5-metilimidazol, 1-propilimidazol, 1,2-dimetilimidazol,
1-etil-2-metilimidazol, ó 1-fenilimidazol, y el no di-
solvente de la sal es acetona, metil-isobutil-cetona,
metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona, dietil-cetona,
óxido de mesitilo, ciclohexanona, metil-n-butil-cetona,
etil-n-butil-cetona, metil-n-amil-cetona, acetofenona,
metil-n-hexil-cetona, isoforona, ó di-isobutil-cetona.

10

15

20

4ª.- Un método según la reivindicación 1ª,
2ª o 3ª, en el que el ácido poliámico tiene la estructu-
ra

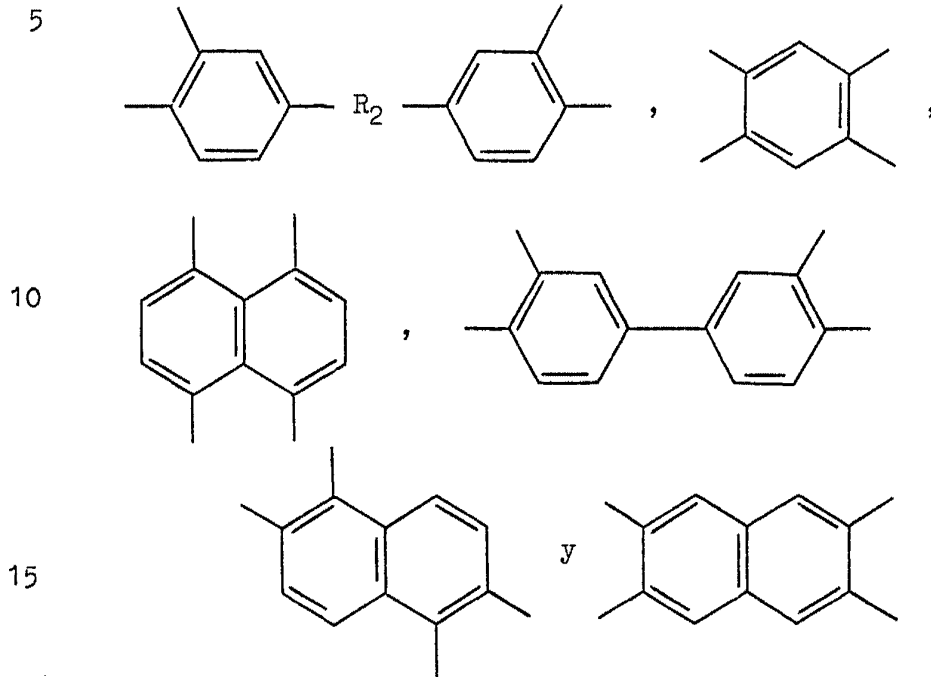
25

25-5-73

- 27 -



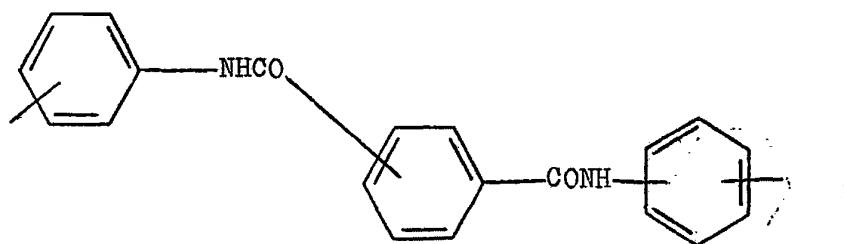
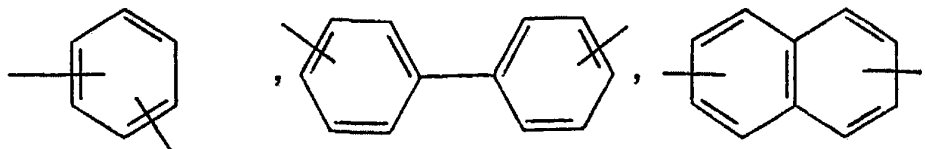
en las que n es, por lo menos, 15, R es, por lo menos,
un radical orgánico tetravalente de los siguientes :



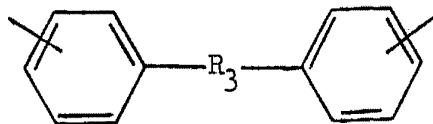
siendo R_2 un radical divalente de un hidrocarburo alifá-
tico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical
20 carbonilo, oxi, sulfo o sulfonilo, R_1 es por lo menos
un radical divalente de los siguientes:

25

25-5-73



y



20 en donde R_3 es un radical orgánico divalente seleccionado entre un R_2 un radical silícico a uido, y en donde R_4 es un radical -H, alcoholo o arilo.

25 5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el disolvente del ácido es, por lo menos, uno de una N,N-dialcoholilcarboxilamida,

413888

- 1 10



dimetilsulfóxido y piridina, y la composición posee un contenido de sólidos comprendido entre 2-5% en peso, basado en el ácido poliámico y el disolvente total.

5 6ª.- Un método de preparar una composición no acuosa de ácido poliámico para electrodeposición.

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

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

10

Madrid, 1 JUN. 1973

P.A.

15

Alberto de Eizaburo
Per Pedern *Arte*

20

25

RMM
25-5-73

A