



20 SET 1978  
Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11	NUMERO	10 A1
		66432	
		FECHA DE PRESENTACION	
		27.1.78	

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:	42 FECHA	43 PAIS
41 NUMERO		
798.784	20-5-77	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08 J	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE RECUBRIMIENTO DE UN SUSTRATO"

71 SOLICITANTE (S)
GENERAL ELECTRIC COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 River Road, Schenectady, NEW YORK 12305 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES)
James Anthony Cella, de nacionalidad estadounidense

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU



1 en el fraguado de composiciones epoxi de la técnica anterior.  
Sin embargo, el tiempo de fraguado de estas composiciones  
epóxicas es de 2 horas como mínimo o más, lo que impide su  
5 uso en ciertas aplicaciones de recubrimiento que deben fra-  
guar en menos de 5 minutos.

Esta invención se basa en el descubrimiento de que  
las composiciones epóxicas que contienen una resina epóxida  
y una cantidad efectiva del quelato dicarbonílico de fórmula  
10 (1) pueden ser fraguadas en menos de 5 minutos si la resina  
fraguable se aplica sobre un sustrato y se somete a la ra-  
diación ultravioleta. Este resultado es bastante sorprendente  
ya que existe una importante diferencia entre el quelato di-  
carbonílico de fórmula (1) y las sales onio antes mencionadas  
15 de James V. Crivello en lo que se refiere al mecanismo por  
el cual se consigue el fraguado de la resina epóxida. Una  
posible explicación en cuanto a cómo se acelera el fraguado  
de la resina epóxida bajo la luz ultravioleta utilizando los  
quelatos dicarbonílicos sensibles a la humedad de fórmula (1)  
es que el fraguado iniciado por la humedad es acelerado por  
20 la luz ultravioleta.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un méto-  
do de recubrimiento de un sustrato que consiste en:

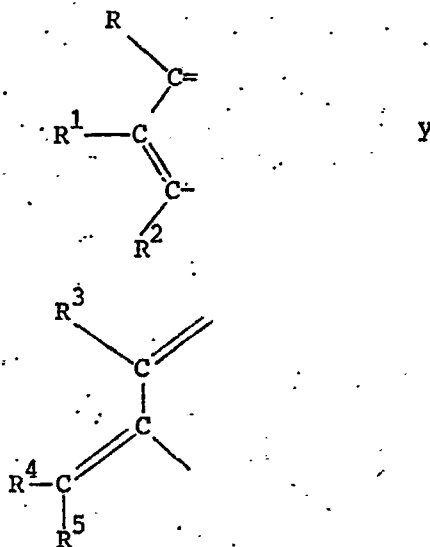
(1) aplicar sobre el sustrato una composición formada por:

- 25 (A) una resina epóxida polimerizable a un estado de ele-  
vado peso molecular, seleccionada entre monómeros epó-  
xicos, prepolímeros epóxidos, polímeros orgánicos con  
teniendo oxirano y mezclas de los mismos y  
(B) una cantidad efectiva de un quelato dicarbonílico sen-  
sible a la humedad de fórmula (1),

30 (2) someter el sustrato tratado resultante de (1) a la radia-

1 ción ultravioleta hasta que se obtiene sobre dicho sub-  
trato un recubrimiento fraguado no pegajoso.

Los radicales representados por J en la fórmula (i)  
5 son, por ejemplo:

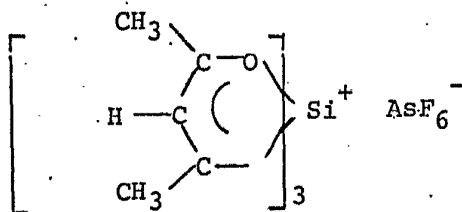


donde R y R<sup>2</sup> están seleccionados entre hidrógeno, amino, hi-  
drocarburo alifático C<sub>1-8</sub> saturado, hidrocarburo cicloalifá-  
tico C<sub>1-8</sub> saturado, hidrocarburo alifático C<sub>1-8</sub> insaturado,  
hidrocarburo cicloalifático C<sub>1-8</sub> insaturado, hidrocarburo  
20 aromático C<sub>6-13</sub>, hidrocarburo aromático C<sub>6-13</sub> sustituido,  
alcoxi C<sub>1-8</sub> y derivados halogenados de los mismos, etc; R<sup>1</sup>  
está seleccionado entre halógeno, R y R<sup>2</sup>; R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también  
pueden formar parte del mismo radical cicloalifático; R<sup>3</sup> es-  
tá seleccionado entre hidrógeno, amino, hidrocarburo alifáti-  
co C<sub>1-8</sub>, hidrocarburo cicloalifático C<sub>1-8</sub>, hidrocarburo aro-  
mático C<sub>6-13</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub> y derivados sustituidos de los mis-  
mos, etc; R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> están seleccionados entre halógeno, R<sup>2</sup> y  
R<sup>3</sup>; R<sup>3</sup> y R<sup>5</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden formar parte de un anillo  
25 cicloalifático o aromático, respectivamente.

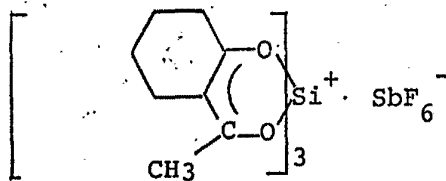
30 Dentro de los quelatos carbonílicos de fórmula (1)

1 se encuentran los siguientes:

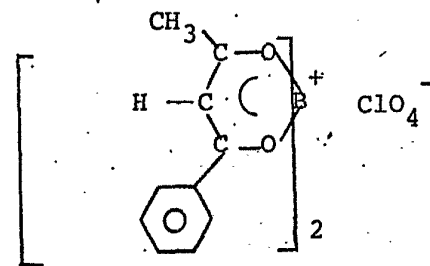
5



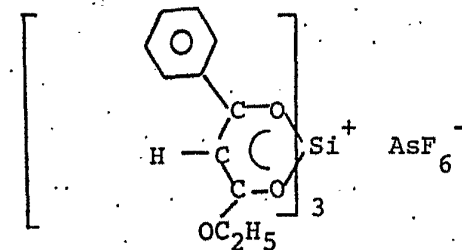
10



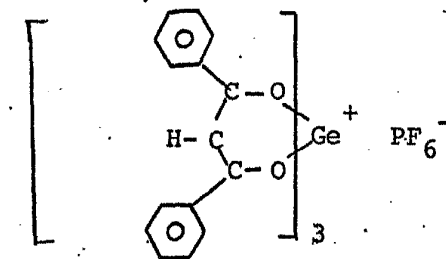
15



20



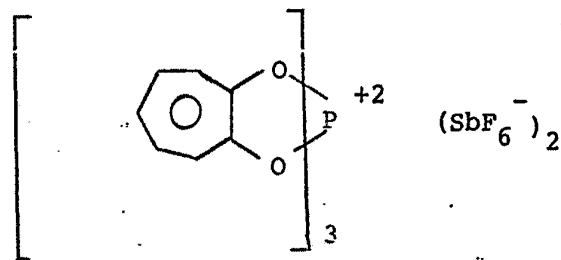
25



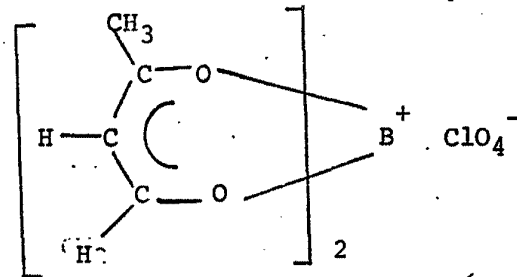
30

1

5

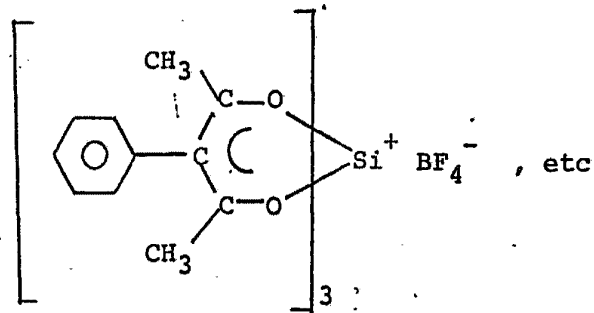


10



15

20



25

30

Los quelatos dicarbonílicos de fórmula (1) pueden prepararse mediante una reacción de metátesis entre una sal de metal alcalino de un ácido  $MO_a$  con el haluro de un quelato preparado por reacción directa de un ligando 1,3-dicarbonilo con un haluro de X apropiado, en presencia

1 de un disolvente orgánico en condiciones anhidras, por  
procedimientos descritos en R. West, J.Amer.Chem.Soc., 80,  
3246 (1958); E.L. Muetterties y A.N. Wright, J.Amer.Chem.  
5 Soc., 86, 5132 (1964); R. Riley, R. West y R. Barbarian,  
Inorg. Syn., 1, 30 (1963); W. Dilthey, Ann. 344, 300 (1906)  
y R. West, J.Org.Chem., 23, 1552 (1958).

El término "resina epóxida" en el sentido utilizado  
en la descripción de las composiciones fraguables de esta  
10 invención incluye cualquier material epóxido monomérico,  
dimérico u oligomérico o polimérico que contenga uno o va-  
rios grupos funcionales epoxi. Por ejemplo, las resinas que  
resultan de la reacción de bisfenol A (4,4'-isopropiliden-  
difenol) y epiclorhidrina o de la reacción de resinas de  
15 fenol-formaldehído de bajo peso molecular (resinas Novolak)  
con epiclorhidrina pueden utilizarse solas o en combinación  
con un compuesto que contenga un grupo epoxi como diluyen-  
te reactivo. Como agentes modificadores de la viscosidad  
pueden agregarse diluyentes como éter fenilglicidílico,  
20 dióxido de 4-vinilciclohexeno, dióxido de limoneno, óxido  
de 1,2-ciclohexeno, acrilato de glicidilo, metacrilato de  
glicidilo, óxido de estireno, éter alilglicidílico, etc.

Además, la gama de estos compuestos puede ampliarse  
hasta incluir los materiales poliméricos que contienen gru-  
25 pos epoxi terminales o colgantes. Son ejemplos de estos com-  
puestos los copolímeros vinílicos que contienen acrilato  
o metacrilato de glicidilo como uno de los comonomeros.  
Otras clases de polímeros que contienen grupos epoxi que  
pueden ser fraguados utilizando los catalizadores anterio-  
res son las resinas de epoxi-siloxano, epoxi-poliuretanos  
30 y epoxi-poliésteres. Estos polímeros habitualmente contienen

1 grupos funcionales epoxi en los extremos de sus cadenas. Las  
resinas de epoxi-siloxano y los métodos de obtención de las  
mismas han sido descritos especialmente por E.P. Plueddemann  
y G. Fanger, J. Am. Chem. Soc. 81, 632-635 (1959). Como se ha  
5 descrito en la bibliografía, las resinas epóxicas también  
pueden ser modificadas por diversos métodos convencionales  
como reacciones con aminas, ácidos carboxílicos, tioles, fe-  
noles, alcoholes, etc, como indican las patentes estadouni-  
denses 2.935.488, 3.235.620, 3.369.055, 3.379.653, 3.398.211  
10 3.403.199, 3.563.850, 3.567.797, 3.677.995, etc. Otros ejem-  
plos de resinas epóxicas que pueden utilizarse son los des-  
critos en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology,  
volumen 6, 1967, Interscience Publishers, New York, págs. 209  
15 271.

En la práctica de esta invención, las composiciones  
fraguables por ultravioleta pueden prepararse mezclando la  
resina epóxida y el quelato dicarbonílico. Cuando la resina  
epóxida y el quelato dicarbonílico son incompatibles, puede  
utilizarse un disolvente orgánico adecuado para facilitar  
20 la mezcla de los ingredientes. Algunos de estos disolventes  
orgánicos son cloroformo, cloruro de metileno, acetona, etc.

Para evitar el fraguado prematuro de la mezcla resul-  
tante, la mezcla de los ingredientes debe realizarse en con-  
diciones esencialmente anhidras y después mantenerse en ausen-  
25 cia de humedad y de luz visible.

La mezcla fraguable puede emplearse como recubrimien-  
to aislante sobre diversos substratos como tiras de aluminio,  
tiras de acero al silicio, alambre de cobre, alambre de alu-  
minio, láminas termoplásticas, fibras de vidrio, etc. La  
30 aplicación de las composiciones fraguables por ultravioleta

1 puede ser efectuada por procedimientos convencionales como  
inmersión, pulverización, aplicador a rodillo, aplicador de  
cortina, etc. Después de haber aplicado la composición fra-  
5 guable por ultravioleta a un espesor de 1 a 3 mils (0,025  
a 0,076 mm), puede someterse a una radiación ultravioleta  
procedente de una lámpara ultravioleta. Pueden emplearse una  
o varias lámparas ultravioleta, por ejemplo de 1 a 200 lám-  
paras de descarga, por ejemplo de xenon, haluro metálico,  
arco metálico, como lámpara de descarga de vapor de mercurio,  
10 etc, con una presión de operación de 1 a 10 atmósfe-  
ras, etc. Las lámparas pueden estar provistas de envolturas  
capaces de transmitir luz de una longitud de onda compren-  
dida aproximadamente entre 1849 Å a 4000 Å y preferiblemente  
de 2400 Å a 4000 Å. La envoltura de la lámpara puede estar  
15 constituida por cuarzo, por ejemplo spectrocil, etc. Las  
lámparas típicas que pueden emplearse para obtener la radia-  
ción ultravioleta son, por ejemplo, las de arco de mercurio  
de presión media como la G.E. H3T7, etc.

20 Para que las lámparas funcionen produciendo la inten-  
sidad de flujo requerida para efectuar el fraguado de la  
resina sin disolvente de forma no contaminante, las lámpa-  
ras pueden ser reforzadas para proporcionar una mayor entra-  
da de vatios por pulgada que la normalmente establecida por  
el fabricante. Por ejemplo, la lámpara GE H3T7 que normalmen-  
25 te opera a 130 vatios por pulgada (51,18 vatios por cm),  
pueden operar hasta a 300 vatios por pulgada (118 vatios  
por cm) con una duración en servicio satisfactoria.

30 Además de las lámparas antes descritas para generar  
la radiación ultravioleta empleada en la práctica de esta  
invención, los medios para proporcionar dicha radiación ultra

1 violeta en el aparato aquí utilizado también incluyen medios  
de filtración de la radiación, como ventanas de cuarzo, em-  
pleados en combinación con la lámpara y un reflector para  
5 conseguir una radiación ultravioleta con una longitud de  
onda comprendida aproximadamente entre 1849 Å y 4000 Å,  
mientras se realiza una retirada de la radiación superior  
a 7500 Å.

Para que los expertos en este campo puedan poner en  
práctica la invención con más facilidad se incluyen los si-  
10 guientes ejemplos ilustrativos y no limitativos. Todas las  
partes se dan en peso, salvo indicación en contrario.

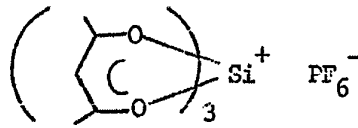
EJEMPLO 1

Se calienta a reflujo durante una hora una solución  
de 18 ml de acetilacetona y 20,5 ml de tetracloruro de sili-  
15 cio en 80 ml de benceno seco. Se filtra la mezcla enfriada  
y el producto recogido se seca durante 15 horas en un dese-  
cador a vacío. El material seco tiene un punto de fusión  
de 174-176°C y pesa 20,6 g. Basándose en el método de pre-  
paración y en el espectro de RMN <sup>29</sup>Si, el producto es hidro-  
20 cloruro de cloruro de tri-acetilacetato-silicio (IV).

Una solución de 1 g del hidrocloreto de cloruro de  
tri-acetilacetato-silicio (IV) en 5 ml de cloruro de me-  
tileno se mezcla con 0,5 g de hexafluorofosfato sódico y 5 ml  
de una mezcla de cloruro de metileno y acetona. La mezcla se  
25 calienta en un baño de vapor hasta que cesa el desprendimien-  
to de cloruro de hidrógeno. La solución enfriada se diluye  
con éter y el producto precipitado se recoge por filtración.  
Se obtienen 1,0 g de un sólido que se redisuelve en cloruro  
de metileno, se filtra y se reprecipita con éter. Se obtie-  
30 nen 0,6 g del correspondiente quelato de hexafluorofosfato

1

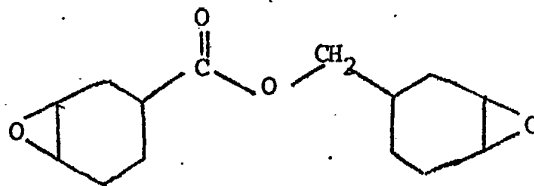
con un punto de fusión de 136-140°C y la siguiente fórmula:



5

Sobre un substrato de aluminio se vierte una solución de 0,1 g del silano quelatado anterior y 0,5 g de una resina epóxida de fórmula:

10



15

y cloroformo suficiente para producir una mezcla homogénea con objeto de obtener un recubrimiento de resina de 3 mils (0,076 mm). Después la tira de aluminio tratada se irradia utilizando una lámpara GE H3T7 a una distancia de unas 4" (10 cm). Se obtiene una película no pegajosa al cabo de unos 30-60 segundos.

20

Se repite el mismo procedimiento a excepción de que se utiliza éter diglicidílico de Bisfenol A en lugar de la resina epóxida anterior. Al cabo de 5 minutos de irradiación de la tira de aluminio tratado, se encuentra que la resina epóxida resultante ha fraguado sustancialmente.

25

#### EJEMPLOS 2-5

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se preparan soluciones al 2 % de diversos quelatos adicionales y la resina epóxida bis(óxido de ciclohexeno). Por ejemplo, se prepara hexafluorantimoniato de tri-acetilacetonato-silicio (IV) por reacción entre 1 parte de hidrocloreuro de tri-

1 acetilacetato-silicio (IV) con 0,8 partes de hexafluoranti-  
moniato sódico y unas 5 partes de acetona. El cloruro sódico  
se separa por filtración y después se trata el filtrado con  
éter seco para producir 0,6 partes de hexafluorantimoniato  
5 de tri-acetilacetato-silicio (IV). Las diversas composicio-  
nes fraguables por ultravioleta se aplicaron respectivamente  
a diversos substratos de aluminio hasta un espesor de unas  
2 mils (0,051 mm) y se expusieron a la radiación ultraviole-  
ta utilizando una lámpara GE H3T7 a una distancia de unas  
10 4" (10 cm). El tiempo de exposición dependía del periodo  
necesario bajo la lámpara para obtener una película no pe-  
gajosa. Se obtuvieron los siguientes resultados, donde "sal"  
representa el quelato particular de tri-acetilacetato-si-  
licio (IV) utilizado y "tiempo de fraguado" indica el tiem-  
15 po requerido para producir una película no pegajosa:

<u>Sal</u>	<u>Tiempo de fraguado (min.)</u>
PF <sub>6</sub>	3,0
SbF <sub>4</sub>	0,5
AsF <sub>6</sub>	2,0
20 BF <sub>4</sub>	10,0

Los resultados anteriores indican que las sales hexa-  
fluor producen fraguados más rápidos que las sales tetrafluor-  
borato.

#### EJEMPLO 6

25 Se hacen reaccionar 2 g de acetilacetona en 5 ml de  
cloruro de metileno con 10 ml de una solución 0,2M de tri-  
cloruro de boro. Cuando cesa el desprendimiento de gas, la  
solución se diluye con 50 ml de éter y se separa la sal clo-  
ruro. La correspondiente sal hexafluorantimoniato de boronio  
30 se prepara mezclando la solución de sal antes mencionada en



1 trato de acero y se irradia como se ha descrito en el Ejem-  
plo 1. La película no pegajosa se obtiene en 2 minutos.

EJEMPLO 8

5 Se prepara un quelato de dicloruro de tri-tropolonato  
de fósforo mezclando una solución de 8,4 g de pentacloruro  
de fósforo en cloruro de metileno con una solución de 1,5 g  
de tropolona en cloruro de metileno. Se hacen reaccionar  
0,5 g del quelato anterior con 2 equivalentes de hexafluor-  
10 antimoniato sódico para dar el correspondiente quelato de  
bis-hexafluorantimoniato.

15 Se prepara una composición fraguable agregando 1 par-  
te del quelato dicarbonílico anterior a unas 100 partes de  
la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1, junto con aceto-  
na suficiente para producir una solución homogénea. La mez-  
cla fraguable resultante se aplica sobre un substrato de  
cerámica y se fragua por irradiación de la composición apli-  
cada con luz ultravioleta, de acuerdo con el procedimiento  
del Ejemplo 1. Al cabo de 3 minutos de exposición se obtiene  
una película no pegajosa.

EJEMPLOS 9-19

20 Se preparan otros quelatos dicarbonílicos siguiendo  
el procedimiento anteriormente descrito. Los quelatos dicar-  
bonílicos se mezclan respectivamente con el diepóxido del  
Ejemplo 1 para producir mezclas fraguables con alrededor del  
25 1 % en peso del quelato dicarbonílico. La siguiente tabla  
indica los quelatos dicarbonílicos preparados, donde J, X  
y MQa son los definidos en la fórmula (1):

	J	X	MOa
1	1-fenil-1,3-butenilo	Si	SbF <sub>6</sub>
	1-etilciclohex-1-en-2-ilo	Si	SbF <sub>6</sub>
	1,2-ciclohepta-2,4,6-trienilo	Ge	SbF <sub>6</sub>
5	1-etil-ciclopent-1-en-2-ilo	Si	SbF <sub>6</sub>
	1,3-difenilpropenilo	B	SbF <sub>6</sub>
	5-etoxi-2,4-pent-2-enilo	Si	SbF <sub>6</sub>
	2,4-pent-2-enilo	Si	ClO <sub>4</sub>
	1,2-ciclohepta-2,4,6-trienilo	Si	SbF <sub>6</sub>
10	1-etilciclopent-1-en-2-ilo	Si	ClO <sub>4</sub>
	1,3-difenilpropenilo	Ge	SbF <sub>6</sub>
	3-cloro-2,4-pent-2-enilo	Si	SbF <sub>6</sub>

Se halla que las composiciones fraguables anteriores fraguan formando una película dura exenta de pegajosidad después de ser aplicadas a un espesor de 1 mil (0,025 mm) aproximadamente sobre un substrato de acero y expuestas a una lámpara GE H3T7 a una distancia de unas 4" (10 cm), durante 10 minutos.

EJEMPLO 20

Se prepara una composición fraguable por ultravioleta disolviendo 2 partes de hexafluorantimoniato de tri-acetil-acetonato-silicio (IV) en 2 partes de cloroformo y 100 partes de una resina epóxida en forma de éter diglicídílico de Bisfenol A. La mezcla fraguable por ultravioleta se aplica sobre un substrato de cobre y se coloca sobre el substrato tratado una máscara con la configuración de un esquema para componentes electrónicos. La estructura compuesta resultante se expone después a la luz ultravioleta durante 5 minutos siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. Después se retira la máscara y el substrato se revela en acetona con lo

1 que las partes no expuestas del sustrato tratado son eli-  
minadas por lavado. Se obtiene una fotorresistencia negativa  
de la máscara sobre el sustrato. Este procedimiento demues-  
tra que las composiciones fraguables por ultravioleta de  
5 esta invención pueden ser utilizadas como fotorresistencias  
en la fabricación de componentes electrónicos y circuitos  
integrados.

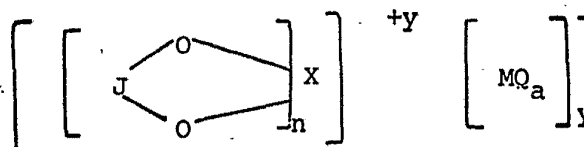
Aunque los ejemplos anteriores se dirigen solamente  
a algunas de las muchas variables incluídas en el método  
10 de esta invención, se sobreentiende que el método de la  
invención puede incluir una variedad mucho más amplia de  
quelatos dicarbonílicos de fórmula (1) y resinas epóxicas  
que están indicados en la descripción que precede a estos  
ejemplos.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de recubrimiento de un sustrato que  
consiste en:

- 20 (1) aplicar sobre el sustrato una composición formada por:
- (A) una resina epóxida polimerizable a un estado de alto  
peso molecular, seleccionada entre monómeros epóxi-  
dos, prepolímeros epóxidos, polímeros orgánicos con-  
teniendo oxirano y mezclas de los mismos y
  - 25 (B) una cantidad efectiva de un quelato dicarbonílico  
de fórmula:



1

donde X es un elemento principal seleccionado entre los Grupos IIIa, IVa y Va; J es un radical orgánico divalente de 3 a 42 átomos de carbono; M es un elemento seleccionado entre Sb, As, P, B y Cl; Q es halógeno u oxígeno; n es un número entero igual a 2 o 3; y es un número entero igual a 1 o 2 y a es un número entero igual a 4-6 o la valencia de M;

5

(2) someter el substrato tratado resultante de (1) a la radiación ultravioleta hasta que se obtiene sobre dicho substrato un recubrimiento fraguado no pegajoso.

10

2. Un método según la Reivindicación 1, donde X en el quelato 1,3-dicarbonílico es silicio.

3. Un método según la Reivindicación 1, donde X en el quelato 1,3-dicarbonílico es boro.

15

4. Un método según la Reivindicación 1, donde X en el quelato 1,3-dicarbonílico es fósforo.

5. Un método según la Reivindicación 1, donde X en el quelato 1,3-dicarbonílico es germanio.

20

6. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorfosfato de tri-acetilacetato-silicio (IV).

7. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-acetilacetato-silicio (IV).

25

8. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorarseniato de tri-acetilacetato-silicio (IV).

30

9. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es tetrafluorborato de tri-acetilacetato-silicio (IV).

1

10. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es perclorato de tri-acetilacetato-silicio (IV).

5

11. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-tropolonato-silicio (IV).

10

12. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-dibenzoilmetanato-silicio (IV).

15

13. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-2-acetilciclohexanato-silicio (IV).

14. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-2-acetilciclopentanato-silicio (IV).

20

15. Un método según la Reivindicación 1, donde el quelato dicarbonílico es hexafluorantimoniato de tri-etilbenzoilacetato-silicio (IV).

16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN METODO DE RECUBRIMIENTO DE UN SUSTRATO".

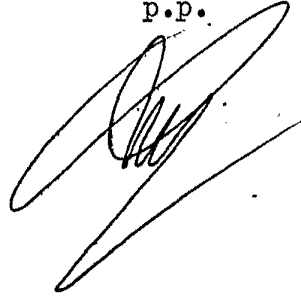
25

30

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de diecinueve pá-  
ginas mecanografiadas.

5            Madrid, 27 de enero de 1.978  
BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30