

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 134**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2007** **E 07712078 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2021398**

54 Título: **Catálisis del curado de poliimida**

30 Prioridad:

16.03.2006 US 377599

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2016

73 Titular/es:

**ALTANA ELECTRICAL INSULATION GMBH
(100.0%)
ABELSTRASSE 45
46483 WESEL, DE**

72 Inventor/es:

**MURRAY, THOMAS J. y
MEISTER, PHILIP R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 571 134 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

Catálisis del curado de poliimida

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a un método de aumento de la temperatura de transición vítrea de una película de poliimida, un método de disminución de la temperatura y el tiempo de curado de películas de poliimida y un método de reducción de la formación de huecos en las películas de poliimida curadas. Las composiciones incluyen un oligómero/polímero de poliimida y un catalizador basado en fósforo.

10 Las resinas de poliimida son polímeros resistentes a alta temperatura que conservan sus propiedades físicas durante exposiciones de corto plazo a temperaturas de hasta 555°C (1.030°F), y se pueden usar durante periodos de tiempo prolongados a temperaturas que oscilan hasta aproximadamente 333°C (630°F). Las resinas de poliimida incluyen resinas de poliimida de condensación, resinas de poliimida de adición, poliimidias termosplásticas (por ejemplo, resinas de poliamidaimida y polieterimida) y resinas de poliesterimida. Todos estos polímeros tienen excelentes propiedades eléctricas y físicas, así como alta estabilidad térmica y oxidativa. Debido a esta combinación de propiedades, estas poliimidias se usan en aplicaciones aeroespaciales, electrónicas y diversas otras aplicaciones industriales. En estas aplicaciones, los pesos moleculares de las poliimidias de condensación (poliamidaimidas y poliesterimidias) se mantienen bajos así se pueden aplicar sobre un sustrato en disolución, y permitir el procesamiento termoplástico.

20 Posteriormente al calentamiento (en el caso de un laminado o un artículo moldeado bajo presión) se lleva la reacción de polimerización más allá, aumentando el peso molecular, y desarrollando las propiedades finales del producto. Sin embargo, el desarrollo de un subproducto de agua durante esta segunda etapa de reacción causa alguna porosidad que es indeseable para las aplicaciones que implican laminados, moldeados y películas. Este inconveniente se elimina parcialmente mediante la adición de poliimidias a la disolución que se entrecruzan a través de una reacción de adición. Las poliimidias completamente imidizadas son capaces de producir laminados con poco huecos, puesto que el cierre del anillo previene que se libere el subproducto de agua durante el curado. Sin embargo, estas poliimidias de adición son escasas para la formación de película, son difíciles de sintetizar, dan como resultado propiedades térmicas inferiores, y son caras de usar.

30 Debido a las limitaciones de tanto las poliimidias de condensación como de adición, se desea un nuevo material de poliimida que pueda conseguir las deseables altas propiedades térmicas de las poliimidias de condensación; mientras, minimiza la desgasificación del agua tras el curado final. La catálisis basada en fósforo de la síntesis de resina de poliamidaimida se ha conocido y se ha informado en la bibliografía desde los años 80 del siglo XX. En estas aplicaciones, el trifeníl fosfito (TPP, del Inglés "Triphenyl Phosphite") se añade en cantidades estequiométricas a anhídrido trimelítico y una diamina, y se favorece más la reacción resultante mediante la adición de piridina en exceso en disolución. El TPP activa el grupo del ácido carboxílico para conseguir la formación de amida con la diamina. Sin embargo, este proceso no se ha usado ampliamente de manera comercial; debido al alto coste de los catalizadores y las grandes cantidades de ellos necesarios para sintetizar la cadena principal del polímero.

40 El TPP ha sido añadido posteriormente en la extrusión de poliéster y resinas de poliamida. En su artículo, *High-Temperature Reactions of Hydroxyl and Carboxyl PET Chain End Groups in the Presence of Aromatic Phosphite*, Aharoni, S.M. et al, "Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry" Vol. 24, pp. 1.281-1.296 (1986), los autores añadieron niveles variantes de TPP a tereftalato de polietileno (PET, del Inglés "Polyethyleneterephthalate") y encontraron un aumento en el peso molecular en comparación con una degradación en el peso molecular sin el catalizador. Se informaron de descubrimientos similares para las resinas de poliamida tales como nylon 6.6.

El documento de Patente de Estados Unidos Nº 4.749.768 describe un proceso para la producción de poliamidas aromáticas procesables termoplásticas con catálisis por fósforo. En esta patente, se condensa una diamina con ácido dicarboxílico con catálisis o bien mediante trifeníl fosfito o ácido H₃PO_n.

45 El documento de Patente Japonesa Nº 2005213387, describe un método en el cual resinas termoestables en presencia de ésteres de fosfito 0,01-10 pcr (phr) muestran baja emisión de compuestos orgánicos volátiles. El sistema de resina termoestable es un poliéster insaturado con un monómero de estireno.

50 A partir del documento US 2002/0090524 A1 se conoce el uso de compuestos fosforosos en la preparación de las resinas como agente de inhibición de gelificación, como estabilizadores en el proceso de polimerización de ácido de poliamida.

Breve compendio de la invención

55 De acuerdo con la invención, se ha descrito el uso de un catalizador basado en fósforo para promover el curado de las resinas de poliimida. El uso del catalizador aumenta drásticamente la temperatura de transición vítrea. Un segundo aspecto de la invención es que el catalizador minimiza la cantidad de agua generada, minimizando de ese modo la formación de huecos en un sustrato curado. Un tercer aspecto de la invención es que el catalizador acelera el curado minimizando de ese modo los largos procesos de curado necesarios con poliimidias tales como una resina

de poliamidaimida. Adicionalmente, el catalizador permite que la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de curado se reduzca sustancialmente respecto a la requerida cuando un catalizador está ausente. El resultado es un nuevo material de poliimida que tiene las altas propiedades térmicas deseadas de las poliimidias de condensación con mínima desgasificación de agua durante el curado.

- 5 Otros objetivos y características serán en parte aparentes y en parte señalados más adelante en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

10 La siguiente descripción detallada ilustra la invención a modo de ejemplo y no a modo de limitación. Esta descripción claramente posibilitará a un experto en la técnica realizar y usar la invención, y describe diversas realizaciones, adaptaciones, variaciones, alternativas y usos de la invención, incluyendo lo que actualmente creemos es el mejor modo de llevar a cabo la invención. Ya que se podría hacer diversos cambios en las anteriores construcciones sin desviarse del alcance de la invención, se tiene la intención de que toda la materia contenida en la anterior descripción o mostrada en los dibujos adjuntos se interpretara como ilustrativa y no en un sentido limitante.

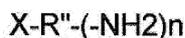
Por consiguiente, la presente invención aborda

15 un primer método de aumento de la temperatura de transición vítrea de una película de poliimida, comprendiendo el método: mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida; revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y curar la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido para formar una película de poliimida,

20 un segundo de descenso de la temperatura y el tiempo para el curado de las películas de poliimida, comprendiendo el método: mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida; revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y curar la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido a una temperatura de más de 100°C durante hasta 30 minutos

25 y un tercer método de reducción de la formación de hueco en las películas de poliimida curadas, comprendiendo el método: mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida; revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y curar la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido a una temperatura superior a 100°C durante hasta 30 minutos.

30 Las resinas de poliimida útiles en la presente invención comúnmente se usan en revestimientos basados en disolvente, películas, revestimientos preimpregnados, laminados, moldeados por compresión, y extrusión de resina termoestable. Estas resinas incluyen poliimidias de condensación, poliimidias de adición y poliimidias termoplásticas. Las resinas de poliimida útiles se obtienen mediante polimerización por condensación entre una diamina y un dianhídrido. Ejemplos no limitantes de diaminas incluyen:

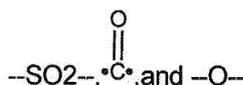


35 donde R'' es un radical orgánico, n es al menos 2, y X es hidrógeno, un grupo amino o un grupo orgánico que incluye aquellos que tienen al menos un grupo amino.

Diaminas útiles para este propósito están expresadas por la fórmula:



40 donde R''' es un miembro seleccionado entre una clase que consiste en radicales orgánicos de al menos dos átomos de carbono (tanto halogenados como no halogenados) que incluyen pero no se limitan a, por ejemplo, radicales de hidrocarburo de hasta 40 átomos de carbono, y grupos que consisten en al menos dos residuos arilo unidos uno a otro a través del medio de un miembro seleccionado entre la clase que consiste en un radical alquileo de 1 a 10 átomos de carbono, -S-,



45 , etc., y n es de nuevo al menos 2.

Entre las aminas útiles específicas, solas o en mezcla, están las siguientes:

p-xileno diamina

- bis(4-amino-ciclohexil)metano
 hexametileno diamina
 heptametileno diamina
 octametileno diamina
 5 nonametileno diamina
 decametileno diamina
 3-metil-heptametileno diamina
 4,4'-dimetilheptametileno diamina
 2,11-diamino-dodecano
 10 1,2-bis-(3-amino-propoxi)etano
 2,2-dimetil propileno diamina
 3-metoxi-hexametileno diamina
 2,5-dimetilhexametileno diamina
 2,5-dimetilheptametileno diamina
 15 5-metilnonametileno diamina
 1,4-diamino-ciclo-hexano
 1,12-diamino-octadecano
 2,5-diamino-1,3,4-oxadiazol
 $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$
 20 $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$
 $H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$
 meta-fenileno diamina
 para-fenileno diamina
 4,4'-diamino-difenil propano
 25 4,4'-diamino-difenil metano bencidina
 4,4'-diamino-difenil sulfuro
 4,4'-diamino-difenil sulfona
 3,3'-diamino-difenil sulfona
 4,4'-diamino-difenil éter
 30 2,6-diamino-piridina
 bis(4-amino-fenil)dietil silano
 bis(4-amino-fenil)difenil silano
 óxido de bis(4-amino-fenil)fosfina
 4,4'-diaminobenzofenona
 35 bis(4-amino-fenil)-N-metilamina
 bis(4-aminobutil)tetrametildisiloxano

1,5-diaminonaftaleno

3,3'-dimetil-4,4'-diamino-bifenilo

3,3'-dimetoxi bencidina

2,4-bis(beta-amino-t-butil)tolueno tolueno diamina

5 bi(para-beta-amino-t-butil-fenil)éter

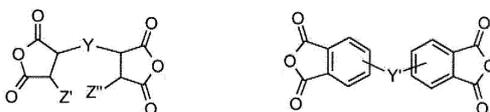
para-bis(2-metil-4-amino-pentil)benceno

para-bis(1,1-dimetil-5-amino-pentil)benceno

m-xilileno diamina

poli(metileno) polianilina

10 El dianhídrido puede ser expresado por la siguiente estructura



donde Y es un grupo orgánico, y Z' y Z'' son hidrógeno o un grupo orgánico. Y' puede ser O, NR, SO₂, S, C=O, alquilo, alquilfluoro, o un grupo aromático. Ejemplos no limitantes de dianhídridos incluyen: anhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido piromelítico y dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico (s-, a- e i- versiones).

15 Un subconjunto de polímeros de poliimida son las resinas de poliamidaimida que principalmente están producidas de uno o tres modos. Un modo utiliza un poliisocianato con un anhídrido carboxílico. Cualquier poliisocianato, es decir, cualquier isocianato que tenga dos o más grupos isocianato, sea bloqueado o no bloqueado, se puede usar en la producción de poliamidaimidas. También se pueden usar isocianatos bloqueados que usan, por ejemplo, fenoles o alcoholes como constituyente bloqueante. En general, proporcionan un mayor peso molecular del material final y esto es ventajoso, por ejemplo, en barnices. Por el contrario, los isocianatos no bloqueados proporcionan materiales finales más flexibles. A pesar de lo cual se usa, aunque mucho del material bloqueante se debe evaporar en lo posible, y no hay ventaja, a partir de un estrictamente punto de vista de reacción, para lo cual se usa el material. Un poliisocianato bloqueado típico es Mondur S™ en el cual las mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno están reaccionadas con trimetilol propano, y bloqueadas mediante esterificación con fenol en las proporciones de tres moles de isocianato, un mol de trimetilol propano, y tres moles de fenol. Otro poliisocianato bloqueado es Mondur SH™, en el cual los grupos isocianato del diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno mezclado están bloqueados mediante esterificación con cresol.

Poliisocianatos que son útiles solos, o en mezcla, incluyen:

30 diisocianato de tetrametileno

diisocianato de hexametileno

diisocianato de 1,4-fenileno

diisocianato de 1,3-fenileno

diisocianato de 1,4-ciclohexileno

35 diisocianato de 2,4-tolileno

diisocianato de 2,5-tolileno

diisocianato de 2,6-tolileno

diisocianato de 3,5-tolileno

diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno

40 diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno

diisocianato de 1-metil-3,5-dietil-2,6-fenileno

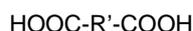
- diisocianato de 1,3,5-trietil-2,4-fenileno
- diisocianato de 1-metil-3,5-dietil-2,4-fenileno
- diisocianato de 1-metil-3,5-dietil-6-cloro-2,4-fenileno
- diisocianato de 6-metil-2,4-dietil-5-nitro-1,3-fenileno
- 5 diisocianato de p-xilileno
- diisocianato de m-xilileno
- diisocianato de 4,6-dimetil-1,3-xilileno
- 1,3-dimetil-4,6-bis-(b-isocianatoetil)-benceno
- isocianato de 3-(a-isocianatoetil)-fenilo
- 10 diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexileno
- diisocianato de 4,4'-bifenileno
- diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno
- diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno
- diisocianato de 3,3'-dietoxi-4,4'-bifenileno
- 15 1,1-bis-(4-isocianatofenil)ciclohexano
- 4,4'-diisocianato-difenileter
- 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano
- 4,4'-diisocianato-difenilmetano
- 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilmetano
- 20 4,4'-diisocianato-3,3'-diclorodifenilmetano
- 4,4'-diisocianato-difenildimetilmetano
- diisocianato de 1,5-naftileno
- diisocianato de 1,4-naftileno
- 4,4',4''-triisocianato-trifenilmetano
- 25 2,4,4'-triisocianato-difenileter
- 2,4,6-triisocianato-1-metil-3,5-dietilbenceno
- o-tolidina-4,4'-diisocianato
- m-tolidina-4,4'-diisocianato
- benzofenona-4,4'-diisocianato
- 30 triisocianatos biuret
- isocianato de polimetileno polifenileno

El anhídrido carboxílico principalmente incluye anhídrido trimelítico. Otros materiales potenciales incluyen ácido trimelítico y un material deshidratante.

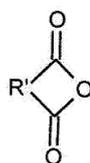
- 35 Un segundo modo de producir resinas de poliamidaimida implica el uso de una diamina y un cloruro de ácido de anhídrido carboxílico. Esto es la ruta preferida para la síntesis de polímeros de poliamidaimida vendida por Solvay Advanced Polymers, L.L.C. bajo el nombre de TORLON®. El cloruro de ácido de anhídrido carboxílico es preferiblemente cloruro de ácido de anhídrido trimelítico. Las diaminas incluyen ODA (oxidianilina) y MDA (metileno difenil diamina).

Un tercer modo y menos común de producir resinas de poliamidaimida implica la condensación de una diamina orgánica con dos equivalentes de anhídrido carboxílico. En general, un ligero exceso molar de anhídrido de ácido carboxílico y poliamina orgánica se calienta desde aproximadamente 200°C (392°F) a aproximadamente 245°C (473°F) en una atmósfera inerte y con un disolvente. Esto expulsa cualquier agua formada, y forma un grupo de amidaimida que contiene un prepolímero. A continuación, se añade un poliisocianato y la mezcla se hace reaccionar para formar un prepolímero de amidaimida en bloque que tiene un peso molecular relativamente alto. A continuación, esto se somete a curado (por calentamiento) para formar una película o revestimiento flexible.

Tal como se enseña, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos 3.817.926, se puede reemplazar hasta 75 por ciento en mol del anhídrido carboxílico mediante un anhídrido alifático sustituido o no sustituido o diácido tal como oxálico, maléico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico y dodecanodióico, así como materiales insaturados que incluyen materiales maléicos y fumáricos, entre otros. Tales ácidos están expresados por la fórmula:



donde R' es un grupo alifático saturado o insaturado divalente, o uno que contiene un doble enlace carbono-carbono y que tiene desde aproximadamente uno a 40 átomos de carbono. Los anhídridos se pueden expresar por la fórmula:



Se puede añadir un catalizador fosfito a la resina en el intervalo de 0,01% a 10% en peso de la resina. El catalizador puede ser un catalizador basado en aril, arilaquil o aquil fósforo. Los aril fosfitos, tales como diaril- o triaril-fosfito funcionan bien. Los alquil diaril fosfitos y los dialquil aril fosfitos también deberían funcionar. El trifenil fosfito (TPP) se puede producir, in-situ, mediante la adición de una sustancia similar a un fenol o un fenólico a un compuesto de fósforo activado. Tales compuestos de fósforo activado incluyen, por ejemplo, especies tales como tricloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

Rellenos y aditivos también pueden ser incorporados dentro de la matriz del polímero. Ejemplos no limitantes de rellenos incluyen dióxido de titanio, alúmina, sílice, grafito, negro carbón y fibra de vidrio. Otros aditivos incluyen espesantes, plastificantes, agentes de flujo, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina obstaculizada y estabilizadores de luz ultravioleta.

En una aplicación de revestimiento, se mezcla la disolución de poliimida con el catalizador de fósforo. La disolución se reviste o directamente sobre un sustrato, red o material del compuesto. A continuación, se evapora el disolvente mediante medios térmicos o por vacío y la resina restante se somete a curado mediante medios térmicos que incluyen calor por horno, calentamiento inductivo o fuentes de infrarrojo.

Una disolución de revestimiento de poliimida, tal como Ultratherm® A 828 (a la venta por The P.D. George Co.), requiere temperaturas de más de 150°C (≈300°F) para conseguir suficiente curado de manera que se pueda obtener una película químicamente resistente. El mismo material de poliimida se puede someter a curado a menos de 125°C (257°F) con catalizador de fósforo. La concentración de catalizador también puede afectar en el índice al cual se consigue el curado.

Una disolución de revestimiento de poliamidaimida, tal como Tritherm® A 981 (a la venta por The P.D. George Co.), requiere temperaturas de más de 240°C (≈465°F) para conseguir el suficiente curado de manera que se obtenga una película químicamente resistente. El mismo material de poliamidaimida se puede someter a curado a 200°C (392°F) con un catalizador de fósforo. De nuevo, la concentración de catalizador también afecta en el índice al cual se consigue el curado.

La temperatura de transición vítrea también está drásticamente afectada por la catálisis basada en fósforo. Una resina de poliamidaimida, tal como Tritherm® A 981 (a la venta por The P.D. George Co.), generalmente tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 270-300°C (≈520-570°F). Múltiples recalentamientos demostrarán aún una temperatura de transición vítrea similar. La catálisis basada en fósforo cambia drásticamente las propiedades termoplásticas. Los recalentamientos múltiples de hasta 400°C (≈750°F) aumentan la transición vítrea desde más o menos 270°C (≈520°F) a más de 350°C (≈660°F). Este aumento drástico también se observa usando Torlon® AI-10 de Solvay.

En un material extrudible tal como Torlon® 4203, una poliamidaimida no reforzada que contiene titanio al 3% y fluoropolímero al 0,5% a la venta por Solvay Advanced Polymers, LLC, TPP (trifenil fosfito) se puede añadir antes de la liquidación del disolvente para producir una resina en polvo. También debería ser posible componer el polvo de

resina con TPP después de la eliminación del disolvente. Hemos encontrado también que Torlon® 4203 (completamente imidizado) extruido se puede tratar posteriormente con TPP y someter más a curado tras el tratamiento con calor. Cada método debería permitir el tratamiento post-calor para obtener una parte curada final con propiedades físicas y de transición vítrea mejoradas.

5 Ejemplos

Ejemplo 1: (comparativo)

Se revistieron paneles de vidrio con un Tritherm® A 981-H (The P.D. George Co.) usando una barra Meyer N° 80. Los paneles se sometieron a curado durante 15 y 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a temperaturas de 150°C (302°F), 175°C (347°F) y 200°C (392°F). Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. Una pequeña porción de la película resultante se colocó en dimetil formamida (DMF) para determinar la solubilidad. Los resultados están incluidos en la Tabla I de más adelante.

Ejemplo 2:

Añadir 2 g de trifetil fosfito (TPP) a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistieron paneles de vidrio con la muestra usando una barra Meyer N° 80. A continuación, los paneles se sometieron a curado durante 15 y 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a temperaturas de 150°C, 175°C y 200°C. Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. Una pequeña porción de la película resultante se colocó en dimetil formamida (DMF) para determinar la solubilidad. Los resultados también están incluidos en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplo	Resina	Conc. de TPP (%)	Tiempo de Curado (min)	Temp. de Curado (°C)	Solubilidad
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	15	150	Sí
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	30	150	Sí
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	15	175	Sí
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	30	175	Sí
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	15	200	Sí
1 (comp.)	Tritherm® A 981-H	0	30	200	Sí
2	Tritherm® A 981-H	2	15	150	Sí
2	Tritherm® A 981-H	2	30	150	Sí
2	Tritherm® A 981-H	2	15	175	Parcial
2	Tritherm® A 981-H	2	30	175	Parcial
2	Tritherm® A 981-H	2	15	200	No
2	Tritherm® A 981-H	2	30	200	No

Tal como se ve en la Tabla I, la película de poliamidaimida producida a partir de Tritherm A 981-H era soluble en DMF independientemente del tiempo de curado y la temperatura de curado. Sin embargo, la película de poliamidaimida producida a partir de Tritherm A 981-H cuando se mezclaba con TPP al 2%, la película resultante no era soluble en DMF cuando se sometía a curado a 200°C y solamente era parcialmente soluble en DMF cuando se sometía a curado a 175°C. La película era soluble en DMF cuando se sometía a curado a 150°C. Estos resultados muestran que la adición de TPP en una pequeña cantidad (es decir, 2%) produce una película químicamente resistente cuando se somete a curado a 200°C, y una película químicamente resistente en parte cuando se somete a curado a 175°C. Sin embargo, sin la adición del TPP, el Tritherm tendría que someterse a curado a mayores temperaturas y/o durante periodos de tiempo más largos para producir una película químicamente resistente.

30 Ejemplo 3: (comparativo)

Se revistieron paneles de vidrio con Tritherm® A 981-H usando una barra Meyer N° 80. Los paneles se sometieron a curado durante 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a temperaturas de 200°C (392°F) y 260°C

(500°F). Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC, del Inglés "Differential Scanning Calorimetry"). Cada muestra se calentó a 400°C (752°F), se enfrió a temperatura ambiente (25°C, o 77°F), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 4:

Añadir 2 g de TPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistieron paneles de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. Los paneles se sometieron a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a temperaturas de 200°C y 260°C. Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados también están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 5:

Añadir 1 g de TPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 6:

Añadir 0,5 g de TPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 7:

Añadir 0,2 g de TPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 8:

Añadir 2 g de difenil fosfito (DPP, del Inglés "DiPhenyl Phosphite") a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistieron paneles de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. Los paneles se sometieron a curado durante 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a temperaturas de 200°C y 260°C. Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 9:

Añadir 1 g de DPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer Nº 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 10:

5 Añadir 0,5 g de DPP a 100 g de Tritherm® A 981-H. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer N° 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 11: (comparativo)

10 Se revistió un panel de vidrio con Torlon® AI-10 (Solvay) usando una barra Meyer N° 80. El panel se sometió a curado durante 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 12:

20 Añadir 2 g de TPP a 100 g de Torlon® AI-10. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistió un panel de vidrio con la muestra usando una barra Meyer N° 80. El panel se sometió a curado 30 minutos en un horno de aire forzado Thermotron a una temperatura de 260°C. La película curada tenía un grosor promedio de 15 micras. La temperatura de transición vítrea de la película se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 13: (comparativo)

25 La temperatura de transición vítrea de las virutas de la barra de Torlon® 4203 (Solvay) se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

Ejemplo 14:

35 Añadir 5 g de TPP a 100 g de virutas de barra de Torlon® 4203. La muestra se mezcló usando perlas de molienda de cerámica. La temperatura de transición vítrea del polvo se determinó mediante DSC. Cada muestra se calentó a 400°C, se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se recalentó a 400°C, de nuevo se enfrió a temperatura ambiente, a continuación de nuevo se recalentó a 400°C. La temperatura de transición vítrea se determinó después de cada ciclo de calentamiento. Los resultados están incluidos en la Tabla II.

ES 2 571 134 T3

Tabla II

Ejemplo	Resina	Catalizador	Conc. de Catalizador (%)	Tiempo de Curado (min)	Temp. de Curado (°C)	Tg Inicial (°C)	Tg de 1º recalentamiento (°C)	Tg de 2º recalentamiento (°C)
3 (Comparativo)	Tritherm® A 981-H	-	0	30	200	211	286	287
4	Tritherm® A 981-H	TPP	2	30	200	224	333	357
3 (Comparativo)	Tritherm® A 981-H	-	0	30	260	266	297	301
4	Tritherm® A 981-H	TPP	2	30	260	-	336	356
5	Tritherm® A 981-H	TPP	1	30	260	286	321	338
6	Tritherm® A 981-H	TPP	0,5	30	260	283	-	323
7	Tritherm® A 981-H	TPP	0,2	30	260	265	288	287
8	Tritherm® A 981-H	DPP	2	30	260	279	305	323
9	Tritherm® A 981-H	DPP	1	30	260	281	319	338
10	Tritherm® A 981-H	DPP	0,5	30	260	293	327	341
11 (comparativo)	Torlon AI-10	-	0	30	260	281	294	292
12	Torlon AI-10	TPP	2	30	260	267	317	-
13 (comparativo)	Torlon 4203	-	0	30	260	280	286	280
14	Torlon 4203	TPP	5	30	260	288	291	295

Los resultados anteriormente expuestos en la tabla muestran que la adición de DPP y TPP de al menos 0,5% en peso, y en el intervalo de 0,5% a 2% en peso (para DPP) y 0,5% a 5% en peso (para TPP), aumenta drásticamente la temperatura de transición vítrea de la película de poliamidaimida curada.

Ejemplo 15: (comparativo)

- 5 Se revistieron paneles de vidrio con Ultratherm® A 828 (The P.D. George Co.) usando una barra Meyer N° 80. Los paneles se sometieron a curado durante 15 y 30 minutos a temperaturas de 100°C (212°F) y 125°C (257°F), y 15 minutos a 150°C (302°F) en un horno de aire forzado Thermotron. Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. Una pequeña porción de la película resultante se colocó en dimetil formamida (DMF) para determinar la solubilidad. Los resultados están incluidos en la Tabla III.

10 **Ejemplo 16:**

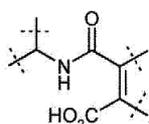
- Añadir 2 g de trifetil fosfito (TPP) a 100 g de Ultratherm® A 828. Agitar la mezcla, usando una barra de agitación, hasta que la muestra sea uniforme. Se revistieron paneles de vidrio con la muestra usando una barra Meyer N° 80. Los paneles se sometieron a curado durante 15 y 30 minutos a temperaturas de 100°C y 125°C y 15 minutos a 150°C en un horno de aire forzado Thermotron. Las películas curadas tenían un grosor promedio de 15 micras. Una pequeña porción de la película resultante se colocó en dimetil formamida (DMF) para determinar la solubilidad. Los resultados están incluidos en la Tabla III.

Tabla III

Ejemplo	Resina	Conc. de TPP (%)	Tiempo de Curado (min)	Temp. de Curado (°C)	Solubilidad
15 (comp.)	Ultratherm® A 828	0	15	100	Sí
15 (comp.)	Ultratherm® A 828	0	30	100	Sí
15 (comp.)	Ultratherm® A 828	0	15	125	Sí
15 (comp.)	Ultratherm® A 828	0	30	125	Sí
15 (comp.)	Ultratherm® A 828	0	15	150	Parcial
16	Ultratherm® A 828	2	15	100	Parcial
16	Ultratherm® A 828	2	30	100	Parcial
16	Ultratherm® A 828	2	15	125	No
16	Ultratherm® A 828	2	30	125	No
16	Ultratherm® A 828	2	15	150	No

- 20 Tal como se puede ver en los datos de los Ejemplos 15 y 16, la adición de TPP a la poliimida producía una película químicamente resistente mediante el curado de la película a una temperatura inferior de la que era posible sin el TPP. La película de poliimida curada que no incluía TPP era aún parcialmente soluble cuando se sometía a curado a 150°C. Sin embargo, la película de poliimida que incluía TPP era parcialmente soluble cuando se sometía a curado durante 15 minutos a 100°C y no era soluble (y por lo tanto no químicamente resistente) cuando se sometía a curado durante 15 minutos a 125°C. Esto refuerza los resultados de los Ejemplos 1 y 2, concretamente, que la adición de un catalizador basado en fósforo a una poliimida permite que se produzca una película químicamente resistente o revestimiento que puede ser sometido a curado a temperaturas inferiores y durante periodos de tiempo más cortos que lo requerido si no se usara el catalizador.

- 30 Tal como se indicó anteriormente, el uso de un catalizador fosforoso para producir la película debería reducir la formación de hueco en la película. Las imidas comúnmente están formadas a partir de aminoácidos. El aminoácido, el cual tiene la fórmula:



5 cuando se calienta forma una imida o una poliimida. Tal como se conoce, cuando se calienta el aminoácido, el hidrógeno del grupo amida y el hidroxilo del grupo carboxílico se separan de la molécula de aminoácido, permitiendo que el aminoácido forme una estructura cíclica de imida. Por lo tanto, la formación de imida produce agua. Por consiguiente, la resina de poliimida resultante contiene agua dentro de la matriz de polímero. El agua tiende a formar huecos en la película cuando la poliimida se somete a curado.

10 Sin embargo, cuando un catalizador fosforoso, tal como TPP o DPP, se añade a la poliimida, el grupo hidroxilo se combina con el catalizador para liberar fenol, evitando de ese modo la formación de moléculas de agua. El fenol no es tan volátil como el agua, y es un disolvente potencial de la matriz de poliimida. Así, durante el curado, el fenol migrará lentamente a través de la matriz de curado para ser liberado de la película, evitando de ese modo la formación de huecos dentro de la película.

En vista de lo anterior, se verá que la adición posterior de catalizadores fosforosos, tales como TPP y DPP, pueden reducir el tiempo y la temperatura de curado de las películas de poliamida, aumentar la temperatura de transición vítrea de la película curada, y debería reducir la formación de hueco en la película curada.

15 Una barra Meyer es un instrumento de revestimiento. Permite aplicar revestimientos de un grosor conocido a un sustrato tal como un panel Q. El N° 80 se refiere al tamaño de la barra. Los diferentes tamaños permiten aplicar diferentes grosores de revestimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un método de aumento de la temperatura de transición vítrea de una película de poliimida, comprendiendo el método:
5 mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida;

 revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y

 someter a curado la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido para formar una película de poliimida.
2. El método de la reivindicación 1 en el que el catalizador se elige entre el grupo de diaril- y triaril-fosfitos.
- 10 3. El método de la reivindicación 2 en el que la etapa de curado se lleva a cabo a una temperatura de más de 100°C, o en el que la etapa de curado se lleva a cabo a una temperatura de entre 100°C y 200°C.
4. El método de la reivindicación 2 en el que la etapa de curado implica el calentamiento del sustrato revestido durante hasta 30 minutos.
- 15 5. El método de la reivindicación 2 en el que la etapa de curado implica el calentamiento del sustrato revestido durante hasta 15 minutos.
6. Un método de descenso de la temperatura y el tiempo de curado de películas de poliimida, comprendiendo el método:

 mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida;
20 revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y

 someter a curado la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido a una temperatura de más de 100°C durante hasta 30 minutos
7. Un método de reducción de la formación de hueco en películas de poliimida curadas, comprendiendo el método:
25 mezclar un catalizador fosforoso con una poliimida, siendo añadido el catalizador en una cantidad de entre 0,1% y 10% en peso de la disolución de poliimida;

 revestir un sustrato con la mezcla de poliimida/catalizador; y

 someter a curado la poliimida mediante calentamiento del sustrato revestido a una temperatura mayor de 100°C durante hasta 30 minutos.