

304410

304410

18 SEP



P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Jaime CONANGLA OROMI, de nacionalidad española, residente en Barcelona, calle Manresa, 4, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas poliamidas, en especial a productos de condensación polímeros de un ácido tetra-carboxílico que contiene benzofenona y de una diamina primaria.

5. Son bien conocidas las poliamidas, ampliamente usadas en diversas aplicaciones, pero que presentan diversos inconvenientes. Así, por ejemplo, la estabilidad a la oxidación de las poliamidas alifáticas no resulta satisfactoria. Desde este punto de vista, las poliamidas aromáticas
10. son mejores, pero su débil solubilidad y su punto ele-

304410

SEP 8

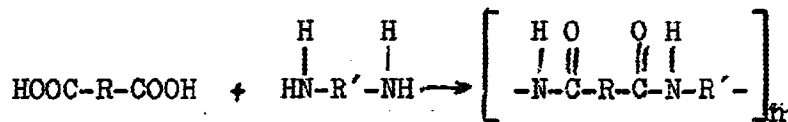


vado de fusión las hacen de muy difícil trabajo. Además las poliamidas conocidas no pueden ser fácilmente reticuladas, es decir transformadas en productos sólidos insolubles e infusibles, circunstancia esta última sumamente ventajosa en numerosas aplicaciones.

5. La presente invención tiene, pues, como objeto principal la obtención de una poliamida aromática fácilmente soluble, cuya propia solubilidad facilita su utilización con diversos fines, así como nuevas composiciones de poliamidas que pueden ser endurecidas para obtener productos insolubles, infusibles, flexibles y estables al calor y a la oxidación.

10. Estas condiciones vienen satisfechas por unas nuevas poliamidas que son los productos de condensación de dianhídridos convenientes, o de compuestos que pueden liberar de nuevo estos dianhídridos, con diaminas apropiadas, los cuales son fácilmente transformables en sustancias reticuladas insolubles, infusibles y, no obstante, flexibles.

15. Como en la mayor parte de las poliamidas, el nuevo producto tipo puede ser considerado como derivado de un ácido policarbóxico y de una poliamida primaria, como indican las fórmulas siguientes:



20. Sin embargo, los productos particulares de reacción de acuerdo con la invención son unas poliamidas muy especiales, ya que el grupo R de las fórmulas anteriores es un radical benzofenona que posee, además de los dos grupos carbo-

304410

8 Ser



xílico que intervienen en la formación de los enlaces amidos, dos grupos carboxílicos suplementarios que se encuentran en posición orto con relación a los grupos amidos. Tales moléculas son obtenidas utilizando, directa o indirectamente, un anhídrido de ácido benzofenon-tetracarboxílico.

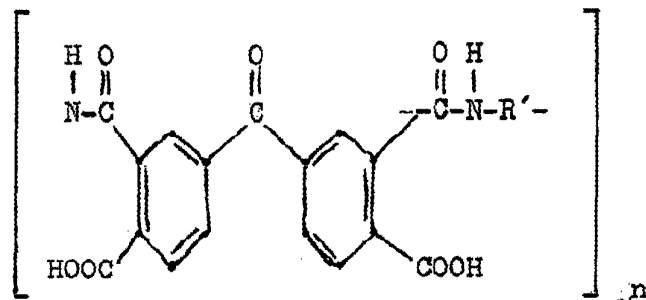
5.

Los grupos carboxílicos suplementarios permiten el polímero, que es soluble, ser tratado por el calor en cualquier momento, ya dentro del sistema reaccional de condensación inicial, ya más tarde, después de la aplicación del polímero para su empleo final (por ejemplo, el revestimiento de un substrato determinado), lo que transforma al mismo en un producto insoluble, infusible y resistente al calor.

10.

El grupo carbonilo situado entre los núcleos aromáticos de los ácidos tetracarboxílicos escogidos, confiere flexibilidad y solubilidad al producto de condensación inicial:

15.



La presencia de grupos carboxílicos libres en el producto de reacción inicial, es decir la poliamida, puede ser fácilmente puesto de evidencia por la solubilidad del producto en las bases acuosas y por su insolubilidad en los ácidos acuosos. Sin embargo, la poliamida, una vez endurecida

20.



304410

ya no resulta soluble ni en los ácidos ni en las bases, ni por otra parte, en ninguno de los numerosos disolventes orgánicos ensayados.

5. Resulta ventajoso hacer reaccionar la diamina con el dianhídrido de ácido benzofenon-tetracarboxílico en un solvente de la poliamida resultante.

10. La solución de poliamida así obtenida puede ser aplicada directamente sobre diversas superficies, por ejemplo de metal tejido, etc., en las que, cuando se produce el calentamiento, el disolvente se evapora y el polímero se transforma en producto final insoluble.

Los siguientes ejemplos ilustran diversas formas de realización de la invención, sin limitar en absoluto su ámbito de protección.

15. E J E M P L O 1

20. Se purifica 4.4'-oxidianilina técnica por recristalización en una mezcla de dimetilacetamida y agua. Se deshidrata dianhídrido de ácido 3,3'- 4,4'-benzofenon-tetracarboxílico (DABP), calentándolo a 250°C bajo una presión de 80 mm durante hora y media.

25. En una vasija de tres cuellos provista de termómetro, agitador y refrigerador de aire protegido por un tubo de cloruro de calcio, se disuelve 16,1 g del dianhídrido precedente en 74 ml de N-metilpirrolidona. Se introduce a continuación en el matraz una solución de 13,4 g de oxidianilina en 74 ml de dimetilacetamida. Se mantiene la mezcla reaccional a 50°C, agitándola, durante dieciseis horas. La solución de poliamida resultante tiene una visco-

304410



sidad Brookfield de 150 centipoise a 25°C.

5. Se aplica esta solución sobre aluminio y se la somete a secaje a 160°C durante diez minutos y, después, a 300°C durante cinco minutos, formando una película adherente, flexible y de color ámbar claro. El envejecimiento de esta película a 300°C, en un horno con circulación de aire, durante doscientas trece horas, origina una pérdida de peso total de sólo un 1,2%.

E J E M P L O 2

10. Se utiliza nuevamente las sustancias purificadas y los aparatos según el ejemplo 1. Se introduce en el matraz 24,1 g de DABP de 15 g de dianilina.

15. Se añade 88,5 ml de N-metilpirrolidona para disolver los monómeros y comenzar la reacción de condensación que produce la poliamida. Al cabo de cincuenta minutos se añade 97,6 ml de dimetilacetamida con el fin de rebajar la viscosidad de la solución. Se mantiene la mezcla reaccional durante seis horas a 50°C, y a continuación se filtra. Se aprecia que la viscosidad Brookfield de la solución obtenida es de 3.800 centipoise a 25°C.
20. Se recubre con esta solución un hilo de cobre de 1 mm de diámetro y se lleva a cabo el endurecimiento de la misma utilizando los métodos clásicos de esmaltado.

E J E M P L O 3

25. Se disuelve la solución polímera del ejemplo 3 con dimetilacetamida y se precipita el polímero por adición de metanol. Se lava y se seca la resina en granos verdosos.

3040 8 SEP



- Se disuelve de nuevo una porción del polímero aislado en N-metilpirrolidona y se seca al vacío la solución resultante, de manera que se forma una película. Se endurece la película durante una hora a 300°C, después de
5. lo cual ya no resulta soluble ni en bases acuosas ni en solventes orgánicos tales como la N-metilpirrolidona, pero la película es todavía flexible y presenta una excelente estabilidad al calor y a los agentes químicos. Un análisis elemental de este polímero infusible demuestra que el porcentaje de carbono que el mismo contiene es claramente más elevado que el del polímero inicial soluble, mientras que su contenido de oxígeno (en %) es claramente más bajo.
- 10.

EJEMPLO 4

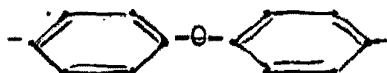
- Se calientan al reflujo 23,8 g de DABP durante
15. quince horas, en 61,2 g de alcohol etílico anhidro. Se evapora en seco la solución resultante y queda una masa aglutinante y blanda del éster dietílico del ácido tetracarboxílico. Se disuelve 7,52 g del compuesto en 23,4 de cresol y se mezcla la solución resultante con otra solución de
20. 3,64 g de 4,4'-oxidianilina en 14,6 g de cresol. Se aplica inmediatamente esta solución de monómero a un substrato que es, en este caso, una hoja de acero laminado en frío, y se calienta la placa recubierta durante una hora a 300°C en un horno. Se forma una película transparente, amarillo
25. claro, tenaz, resistente a la abrasión y al calor y flexible, que sólo pierde un 3,2% de su peso cuando se la somete de nuevo a cocción a 300°C durante diez y siete horas.

EJEMPLO 5



Se mezclan 28,3 g de la solución de éster dietílico de DABP en alcohol etílico del ejemplo 4 con una solución de 2,65 g de metafenilenodiamina en 22 g de agua. El sistema monómero se extiende inmediatamente sobre una chapa de acero laminado en frío y, después de una hora de cocción a 250°C, se obtiene una película transparente, amarillo claro, tenaz y resistente al calor y la abrasión; esta película sólo sufre una pérdida de peso del 2,6% cuando es sometida a nueva cocción durante diez y siete horas a 300°C.

En las preparaciones en las que se condensa el anhídrido de ácido benzofenon-tetracaboxílico con la 4,4'-oxidianilina, por ejemplo, el grupo R' indicado en las fórmulas anteriores representa el grupo siguiente:



Entre los derivados de benzofenona utilizable para la puesta en práctica de la presente invención, se hallan los dianhídridos de todos los isómeros geométricos de ácidos benzofenon-tetracarboxílicos capaces, por su configuración estérica, de dar una estructura dianhídrida. En la práctica, ello limita las posibilidades a los compuesto de los que cada ciclo contiene dos grupos carboxílicos en posición orto. En los casos en que la aplicación prevista sea tal que la obtención de la poliamida sea superflua, puede ser ventajoso utilizar un diéster alcoílico inferior de uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados; los grupos alcoílo de estos compuestos deben contener de 1 a 4 átomos de



- carbono y debe haber uno de los grupos carbalcoxi resultantes en cada ciclo de la molécula. La utilización de un tal diéster o, por otra parte, de cualquier otro derivado transformable o un dianhídrido utilizable en las condiciones que permitan la condensación que conduce a una poliamida, hace posible que la condensación tenga lugar en medio acuoso. Cuando no se desea la poliamida en sí misma, la condensación de los monómeros puede ser asimismo efectuada en los solventes orgánicos corrientes de los monómeros mejor que en los más caros que disuelven la poliamida, por ejemplo la N-metilpirrolidona y la dimetilacetamida.
- 5.
- 10.

- Por otra parte, se ha demostrado ser eficiente, para determinadas aplicaciones, la supresión completa de la pre-polimerización de los monómeros en poliamida; en estos casos se aplica directamente sobre el substrato la solución de los monómeros en una mezcla agua-alcohol o acetona-alcohol, en cresol u otros solventes análogos, y, sometiendo a cocción el artículo así recubierto, se obtiene una película flexible, insoluble e infusible satisfactoria.
- 15.

- Los componentes ácidos de las poliamidas que resultan preferibles son, en función de los factores antes establecidos y de consideraciones de carácter económico, el anhídrido del ácido 3,3', 4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y el éster dietílico de este ácido.
- 20.

- Se puede ciertamente utilizar cualquier diamina primaria para preparar las composiciones según la invención, pero la selección real del compuesto diaminado dependerá necesariamente de la utilización a la que se destine el po-
- 25.

304410

10 8 SEP



- límero que se prepara. En relación con ello, son particularmente importantes las propiedades finales del producto de condensación, en estado endurecido y en estado no endurecido, que pueden venir afectadas por la naturaleza del compuesto diaminado, a saber: solubilidad, fusibilidad, flexibilidad, estabilidad al calor y a la oxidación. Resulta evidente que los valores de estas propiedades que son satisfactorios para una aplicación concreta, pueden muy bien no serlo para otra aplicación. Por ejemplo, resulta necesaria una flexibilidad mucho mayor para un revestimiento de hilo para bobinas, y para fibras, que para un revestimiento de congelador o de tubo de estufa. Teniendo ello en cuenta, las diaminas primarias utilizables comprenden las diaminas alifáticas saturadas conteniendo hasta 5 átomos de carbono, y las diaminas aromáticas conteniendo a 6 a 16 átomos de carbono. Son especialmente preferible para la estabilidad al calor las diaminas aromáticas que no contengan átomos de hidrógeno alifáticos. Por otra parte, la flexibilidad del polímero viene favorecida por el empleo de compuestos con dos ciclos de 6 átomos unidos por un enlace flexible por ejemplo la 4,4'-oxidianilina. Entre las diaminas que satisfacen una de estas dos exigencias o ambas, pueden citarse, por ejemplo, las diaminas que contienen un radical divalente derivado de uno de los compuestos siguientes: benceno, naftaleno, bifenilo, éter difenílico, éter ditolítico, sulfuro difenílico, difenilsulfona, difenilmetano, difenilpropano o benzofenona.

La invención no excluye la incorporación de triami-

3440 18 SEP



nas en pequeñas cantidades, así como otros compuestos que permiten obtener una reticulación más importante de las cadenas del polímero cuando se produce su endurecimiento por la acción del calor.

5. Ha podido comprobarse que las mejores poliamidas, desde el punto de vista de la obtención del mejor conjunto de propiedades para la mayor diversidad de aplicaciones, son los productos de condensación del anhídrido del ácido 3,3', 4,4'-benzofenon-tetracarboxílico con una de las diaminas aromáticas primarias que no contienen átomos de hidrógeno alifáticos, enumeradas anteriormente. Estas poliamidas deben poseer, preferentemente, una viscosidad Brookfield (medida sobre una solución al 15% en peso en una mezcla 1:1 de dimetilacetamida y de-N-metilpirrolidona a 25°C)
10. comprendida entre 100 y 5.000 centipoises. Cuando se desee obtener una solución de la poliamida, la reacción de condensación debe ser efectuada a temperaturas que no sobrepasen los 50°C. Sin embargo, cuando no sea esencial impedir a toda costa una reticulación, pueden utilizarse temperaturas de condensación más elevadas. La resina de poliamida se transforma a continuación por endurecimiento por la acción del calor en una resina insoluble e infusible a una temperatura comprendida entre 200 y 500°C, dependiendo la temperatura escogida en la práctica, del utillaje utilizado, de
15. la regulación de la operación y del grado de endurecimiento deseado para la aplicación prevista.
- 20.
- 25.

Si bien los productos polímeros según la invención son muy especialmente utilizables como revestimiento de

3044100

SEP 19



- superficies, sus propiedades excelentes y excepcionales los hacen aplicables a la impregnación de tejidos y otras telas, a la formación de fibras, de películas independientes, de productos moldeados, etc. En numerosas aplicaciones, en particular para revestimientos superficiales, pueden ser empleados conjuntamente con otras resinas naturales o sintéticas, por ejemplo para hilos de bobinas de capas múltiples. De manera general, son utilizables en todos los casos en que se precise una resina que presente los caracteres de insolubilidad e infusibilidad asociados a la flexibilidad, lo que constituye una combinación rara de propiedades, a la que todavía hay que añadir una remarcable estabilidad al calor y a la oxidación.
- 5.
- 10.

- . -

N O T A

- Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:
- 15.

1. Procedimiento para la obtención de poliamidas, caracterizado por el hecho de policondensar una diamina primaria con un dianhídrido, un diéster formado con un alcohol alifático saturado inferior que contiene hasta 4 átomos de carbono, con un grupo carbalcoxi por núcleo, u otro derivado fácilmente transformable en las condiciones de la policondensación en un dianhídrido, del ácido 2,2', 3,3'- 2,3,3',4'- o 3,3'- 4,4'- benzofenon-tetracarboxílico
- 20.

304410

9 8 SEP



o de una mezcla de estos ácidos.

5. 2. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de condensar la 4,4'-oxidianilina con un diéster etílico del ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico, de tal manera que cada ciclo contiene un grupo carboxilo;
10. 3. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de condensar una fenileno-diamina con el mencionado diéster etílico, en solución en una mezcla de agua-etanol.
15. 4. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que la resina insoluble, infusible y flexible se obtiene tratando por el calor la indicada resina de poliamida.
20. 5. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la diamina es una diamina alifática saturada que contiene hasta 6 átomos de carbono.
25. 6. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la diamina es una diamina aromática que contiene de 6 a 16 átomos de carbono.
30. 7. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por el hecho de que la indicada diamina aromática no contiene átomos de hidrógeno, alifáticos.
35. 8. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de

3044108 SEP



que la diamina es de 4,4'-oxidianilina y el dianhídrido es el dianhídrido del ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico.

5. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de recubrir un hilo metálico con una solución monómera que comprende una diamina aromática primaria con 6 a 16 átomos de carbono y caracterizada por la ausencia de todo átomo de hidrógeno alifático y un diéster que contiene un grupo carbalcoxi por ciclo y formado con un alcohol alifático saturado que posee hasta 4 átomos de carbono, del ácido 2,2',3,3'- 2,3,3',4'- o 3,3', 4,4'-benzofenon-tetracarboxílico o de una mezcla de estos ácidos, y se somete a cocción el recubrimiento así obtenido para transformarlo en una resina infusible, insoluble y flexible.
10. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado por el hecho de que la solución monómera es una solución en una mezcla agua-alcohol etílico de una fenilen-diamina y de diéster etílico del ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico.
15. Procedimiento para la obtención de poliamidas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la solución monómera es una solución en un disolvente orgánico de 4,4'-oxidianilina y de diéster etílico del ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico.
20. Procedimiento para la obtención de poliamidas.
- 25.

La presente memoria consta de catorce hojas folia-

3 4410 SEP



das escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 18 de septiembre del 1964.

Jaime CONANGLA OROMI

p.a.