

320170

PATENTE DE INVENCION

Le A 9135-Sp.



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la preparación de poliimidas conteniendo grupos azo".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Ya es conocido que las poliimidas se pueden preparar haciendo reaccionar dianhidridos de ácido tetracarboxílico con diaminas primarias (véase la patente británica 903 271).

5. Se ha descubierto ahora que las -

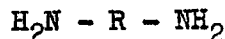


- poliimidas que contienen grupos azo se pueden obtener si un dianhidrido azo-benceno-tetracarboxílico se ha ce reaccionar con una diamina a temperaturas de 0 a 350°C, si se desea en un disolvente orgánico y, si -
5. se desea, en presencia de un catalizador.

- Para el presente procedimiento se puede emplear cualquiera de los dianhidridos azo-ben ceno-tetracarboxílicos, por ejemplo el dianhidrido - azo-benceno-3:3':4:4'-tetracarboxílico, el anhídrido
10. azo-benceno-2:2':3:3'-tetracarboxílico o el anhídri do azo-benceno-2:4:2':3'-tetracarboxílico o mezclas de los mismos.

- Ejemplos de diaminas adecuadas son las diaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáti cas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo el 1:4-
15. diaminobutano, 1:6-diaminohexano, 1:4-diamino-ciclohe xano, 4:4'-diamino-hexahidro-difenil-metano, 4:4'-dia mino-difenilmetano, 4:4'-diamino-difeniléter, 1:5-dia mino-naftaleno, diaminocarbazoles, 4:4'-diaminodife nilsulfon, N:N'-dimetil-N:N'-di-(p-aminofenil)-úrea,
20. N-metil-N-(p-amino-fenil)-carbámato de p-aminofenil, p-aminobenzoato de p-aminofenil y p-aminofenilamidas del ácido p-aminobenzoico.

- Tales diaminas tienen la fórmula
25. general.



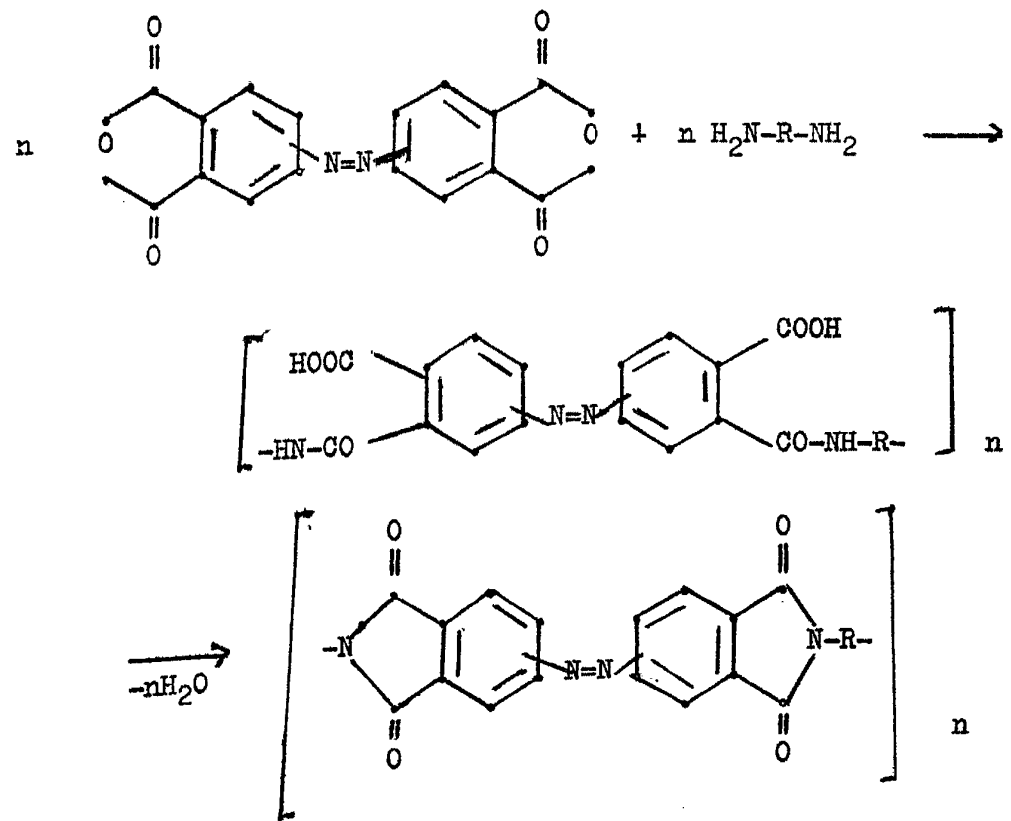
donde R significa un radical orgánico divalente deri vado de un grupo aromático, heterocíclico, alifático o cicloalifático o de una combinación de un grupo -

320170

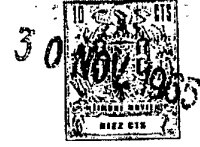


aromático y un grupo alifático. Tales grupos son por ejemplo los radicales alquilénicos, preferentemente con 1 hasta 6 átomos de carbono, radicales cicloalquilénicos, preferentemente con 5 hasta 7 átomos de carbono, radicales arilénicos, radicales α : ω -diarilenoalquílicos, radicales éter-diarilénicos, radicales sulfon-diarilénicos, radicales urea-diarilénicos, radicales aril-carboxílatos y radicales aril-carboxí-N-arilamida.

10. La reacción según la presente invención transcurre por ejemplo según la siguiente ecuación de reacción:



En la ecuación R tiene el significado arriba indicado y n significa un número entero de 10 hasta aproximadamente 1.000.



320170

El proceso se efectua generalmente

a temperaturas de 0 hasta 350°C, preferentemente 0 - hasta 250°C. Se puede agregar un catalizador ácido o básico disociador de agua, por ejemplo un catalizador de Friedel-Crafts, tal como anhídrido acético/piridina, anhídrido acético, anhídrido propiónico y - cloruro de cinc. La reacción se verifica también - sin catalizador.

10. La reacción según la invención se puede efectuar con o sin disolvente. Los siguientes son ejemplos de disolventes que pueden ser adecuados, según las condiciones de reacción: hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, fenoles, ésteres, cetonas, éteres, amidas, sulfóxidos y sulfonas; ejemplos espe-
15. cíficos de disolventes de estas clases son el tolueno, o-diclorobenceno, fenol, cresol, acetofenona, - acetona, tetrahidrofurano, n-metilpirrolidona, dime- tilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y - tetrametilensulfona.

20. Para obtener productos de reacción con un peso molecular lo más elevado posible, se recomienda usar, como material de partida, el dianhí- drido azobenceno-tetracarboxílico y la diamina en - una proporción molecular de 1:1, pero en principio se
25. puede realizar la reacción también con uno de los dos componentes en un exceso hasta dos veces la cantidad molecular. Los tiempos de reacción se encuentran en- tre 1 y 25 horas.

30. El proceso se puede realizar por ejemplo agregando el anhídrido azobenceno-tetracarbo



320170

- xílico en porciones a una solución de la diamina en uno de los disolventes arriba mencionados, enfriándose se la mezcla de reacción, con lo que se obtiene una solución viscosa rojo oscura. Esta solución se emplea
5. directamente para la producción de revestimientos, - por ejemplo sobre metales. En este caso se aplica - una delgada capa de la solución sobre el metal y se hornea calentado a temperaturas entre unos 150 y 300°C.
- Los productos de la presente invención
10. ción, es decir, las poliimididas que contienen grupos azo tienen como sorprendentemente se ha podido comprobar una termoestabilidad extraordinariamente elevada, cosa que no era de esperar debido a la presencia de las uniones azo. Se emplean para la producción
15. ción de revestimientos, especialmente de lacas para alambres expuestos a elevadas temperaturas y para la producción de películas y folios que, adicionalmente a su excelente termoestabilidad, tienen también buena elasticidad y dureza.
20. Como las poliimididas preparadas se gún la presente invención tienen un intenso color rojo se pueden emplear para la producción de revestimientos del tipo de lacas rojas que resisten temperaturas hasta aproximadamente 400°C. Las lacas rojas
25. con tal resistencia a las temperaturas altas eran has ta ahora desconocidas, ya que ningún pigmento orgáni co rojo, adecuado para colorear lacas, puede soportar tales temperaturas elevadas. Los pigmentos rojos - inorgánicos conocidos hasta ahora, que tienen reducida
30. da resistencia a la temperatura, por ejemplo los pig



320170

- mentos de óxido de hierro, no son adecuados para su empleo en las lacas, ya que tienen un efecto desfavorable sobre las propiedades mecánicas de los revestimientos. No es necesario agregar pigmento alguno a
5. los compuestos que se obtienen según la presente invención ya que su color rojo es debido a su estructura química. Por lo tanto no hay descenso en las propiedades mecánicas de los revestimientos debido a aditivos y el color se mantiene hasta las más elevadas temperaturas que el mismo revestimiento puede tolerar sin perjuicio alguno.
- 10.

Ejemplo 1

- 16,1 partes en peso de dianhidrido azobenceno-tetracarboxílico, preparado por ciclización del ácido azobenceno-tetracarboxílico usando anhídrido acético se agregan en porciones a una solución de 10,0 partes en peso de 4:4'-diamino-difeniléter en 200 partes, en volumen, de dimetilformamida anhidra a 15-20°C, manteniéndose esta temperatura mediante enfriamiento. Para completar la reacción se agita la mezcla de reacción durante otras dos horas a temperatura ambiente y como producto de reacción se obtiene una solución viscosa, rojo oscuro de una viscosidad 9054 cP₂₅. Una película delgada de esta solución se aplica sobre una lámina de metal libre de grasa, y se calienta en una estufa durante 30 minutos a 240°C. Se obtiene una película elástica, dura, de polimida roja que es resistente a los disolventes orgánicos usuales. El espectro infrarrojo de la película confirma la estructura polimida.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



320170

- Un alambre de 0,7 mm de diámetro se barniza en la forma usual con una solución de la-
ca así preparada hasta que tenga un grosor de 0,740
mm. La altura de capacidad vertical del horno es de
5. 4,20 m. La temperatura en el horno sube de 220 a 350°C.
La velocidad de paso del alambre puede variar de 5
m/min a 8 m/min. El alambre se pasa seis veces a -
través de la solución del barniz. El alambre barnizado
obtenido es de color rojo y tiene excelentes pro-
piedades térmicas. Una bobina de alambre enrollada
10. alrededor de su propio diámetro puede resistir fácil
mente un golpe térmico de 260°C. La temperatura de
reblandecimiento (DIN 46453) se encuentra por encima
de los 330°C. Aún cuando el alambre haya sido enve-
15. jecido a 200°C mantiene su capacidad de arrollamien-
to alrededor de su propio diámetro durante 2 semanas
o más.

Ejemplo 2

- 80,5 partes en peso de dianhidri-
do azobenceno-tetracarboxílico, preparado según se -
20. describe en el ejemplo 1, se agregan en porciones en
tre 15 y 20°C a una solución de 52,5 partes en peso
de 4:4'-diamino-diciclohexilmetano en 1000 partes, -
en volúmen, de dimetilformamida anhidra. Se obtiene
25. primeramente una mezcla de reacción no homogénea que,
mediante reacción exotérmica, se transforma gradual-
mente en una solución roja viscosa. La temperatura
de reacción se mantiene a 20 hasta 25°C mediante en-
friamiento. Para asegurar una solución total se agi-
30. ta la mezcla durante la noche a temperatura ambiente.



320170

La viscosidad de la solución es de 800 cP₂₅. Un alambre barnizado, fabricado con esta solución de laca - según el método descrito en el ejemplo 1, tiene asimismo excelentes propiedades, especialmente respecto

5. a su resistencia a la temperatura. Las propiedades son de grado igualmente elevado que aquellas de los alambres barnizados fabricados de poliimidas, por ejemplo la temperatura de reblandecimiento (DIN 46453) es superior a los 330°C.

10. Ejemplo 3

- 32,2 partes en peso de dianhidrido azobenceno-3,3'-4,4'-tetracarboxílico se agregan en porciones a una solución de 27,0 partes, en peso, de N,N'-dimetil-N,N'-di-(p-aminofenil)urea (p.f. - 186°C) en 400 partes en volumen de dimetil sulfóxido a temperatura ambiente bajo enfriamiento. Después de agitar a temperatura ambiente durante otra hora se obtiene una solución viscosa rojo oscura. La solución se aplica sobre una lámina de metal libre de grasa para formar una película delgada que, a continuación, se calienta en una estufa a 240°C durante 30 minutos. Se obtiene una película elástica, dura, de poliimida roja que es insoluble en los disolventes orgánicos usuales. El espectro infrarrojo de la película poliimídica muestra claramente la presencia de la agrupación amida.
- 15.
- 20.
- 25.

- Calentando la solución de ácido - poliamida-polycarboxílico viscosa resultante bajo reflujo durante 5 horas se precipita una poliimida coloreada de rojo que tiene un punto de fusión superior
- 30.



320170

a los 400°C. El espectro infrarrojo demuestra la estructura poliamida.

Ejemplo 4

- Análogo al ejemplo 3, se hacen -
5. reaccionar 25,7 partes en peso de N-metil-N-(p-aminofenil)-carbámato de p-aminofenil (p.f. 142°C) con -
- 32,2 partes en peso de dianhidrido azobenceno-3,3', 4,4'-tetracarboxílico en 400 partes, en volumen, de N-metilpirrolidona, primero a temperatura ambiente y
10. después bajo reflujo. Se obtiene una poliimida de - color rojo con un punto de fusión superior a los 400°C que es insoluble en los disolventes orgánicos usuales.

Ejemplo 5

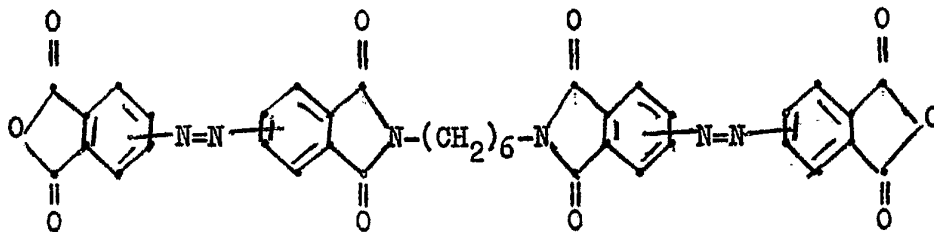
15. Se prepara una solución de poliacarboxil-poliamida según se describe en los ejemplos anteriores de 19,8 partes en peso de 4,4'-diamino-difenilmetano y 32,3 partes en peso de dianhidro azobenceno-tetracarboxílico (mezcla de isómeros, p.f. 270°C)
20. en 400 partes en volumen de dimetilacetamida. La solución viscosa roja se vierte sobre una placa de cristal para obtener una película de 50 μ de grosor que se calienta en una estufa durante 1 hora a 240°C, obteniéndose así una película elástica de poliimida roja oscura.
- 25.

Ejemplo 6

- 322 partes en peso de dianhidrido azobenceno-tetracarboxílico se hacen reaccionar con 58 partes en peso de hexamilen-diamina-(1,6) en 1000
30. partes en volumen de dimetilforamida bajo reflujo du



- rante 5 horas. Después de dejar enfriar, filtrar y secar bajo vacío a 100°C se calienta el producto de reacción con 250 partes en peso de anhídrido acético durante 2 horas. Se obtienen 142 partes en peso de
5. un compuesto coloreado de rojo de la estructura



Punto de fusión 205°C. El espectro infrarrojo muestra la presencia de grupos anhídridos y grupos imídos.

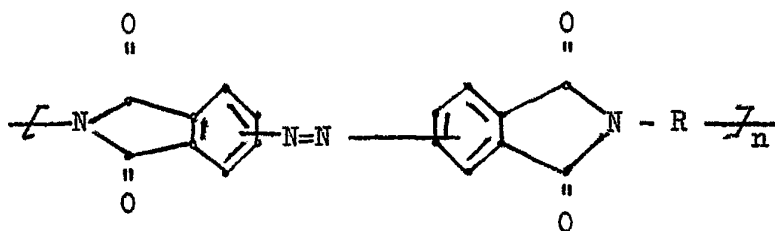
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 2 de diciembre de 1.964, bajo el número F 44.591 IVd/39c, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIIMIDAS CONTENIENDO GRUPOS AZO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

320170



1ª.- Procedimiento para la preparación de poliimidas conteniendo grupos azo, de fórmula general



5. en la que R significa un radical alquileo, un radical cicloalquileo, un radical arileo, un radical ϕ , ω -diarileo alquílico, un radical diarilen-éter, un radical diarilen-sulfona, un radical diarilen-urea, un radical aril-carboxílate y un radical aril-carboxi-N-arilemida, y n es un número entero entre aproximadamente 10 hasta aproximadamente 1000.
- 10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente orgánico.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente orgánico es un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un catalizador.

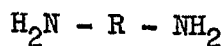
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se utiliza un catalizador de Friedel-Crafts.

25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina tiene la -

320170



fórmula



donde R tiene el significado de arriba.

5. 7ª.- Procedimiento para la preparación de poliimidas conteniendo grupos azo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

30 NOV. 1965

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ AEBBO Y MODET

per Firmado: F. Hernández Rula