

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 926-Sp.

7 AGO



357009

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de poliimidas de -
elevado peso molecular".

- - - - -

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

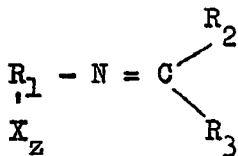
- - - - -

Las poliimidas que se destacan por
su especial estabilidad a las temperaturas elevadas -
han alcanzado últimamente un especial interés, por -
ejemplo, como lacas para cables y láminas en electro-
5. tecnia.



Un procedimiento para la obtención de tales poliimidas consiste en hacer reaccionar ácidos tetracarboxílicos o sus anhídridos, en los cuales cada vez dos radicales carboxilo están en posición orto entre sí, con diaminas. Pero como, sin embargo, la mayoría de las poliimidas son insolubles en los disolventes orgánicos usuales, se efectúa la condensación en dos etapas según un procedimiento conocido, (véase DAS 1.202.981). Se trabaja con soluciones de poliamida-ácido policarboxílico en disolventes fuertemente polares anhidros, tales como dimetilformamida y N-metilpirrolidona. Estos sistemas son, sin embargo, extraordinariamente sensibles y su aplicación práctica origina considerables dificultades, ya que por ejemplo, mediante una cizalladura prematura se precipitan las poliimidas insolubles o por el agua que se disocia en esta reacción se presenta una disociación a unidades de baja molecularidad.

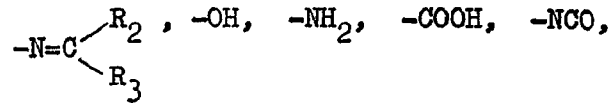
Se ha descubierto ahora que se obtienen poliimidas de alta molecularidad si bases de Schiff de fórmula general:



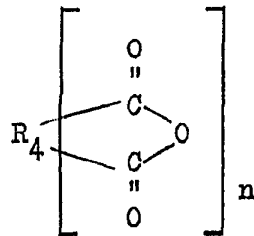
en la que R_1 significa un grupo $z+1$ -valente alifático, alifático-aromático o aromático, R_2 y R_3 hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo ó ari-



están unidas un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 hasta 7 miembros, X representa



$-\text{COOR}_2$ y z representa 1 ó 2, se calientan con anhídridos cíclicos de fórmula general:



- 5. en la que R_4 significa un grupo 2n-valente alifático, alifático-aromático ó aromático con dos ó más grupos funcionales y n significa un número entero de 1 hasta 3, a temperaturas de 0 hasta 450°C, preferentemente de 20 hasta 350°. En lugar de las bases de Schiff se
- 10. pueden emplear también sus trímeros. Como ventaja - especial del procedimiento descrito es de destacar - que en esta reacción como compuestos monómeros volátiles se forman solamente aldehidos y cetonas. Contrario a los procedimientos conocidos, en los cuales
- 15. la formación de imida se presenta bajo disociación - de agua o de alcoholes, no es posible una solvolisis de los grupos amida ó imida que conduce a componentes de baja molecularidad y empeora las propiedades mecánicas de los polímeros. Además se reduce, al
- 20. aplicar capas más gruesas, la tendencia al esponjamiento y a la formación de poros, ya que los aldehidos y cetonas liberadas, en comparación con el agua,



poseen mejor solubilidad en los polímeros.

- Los restos R_1 y R_4 de la fórmula general son preferentemente los de etano, n-, iso-, terc.-butano, hexano, eicosano, propeno, dietiléter,
5. sulfuro dipropílico, ciclopentano, ciclohexano, benceno, naftaleno, difenilo, difenilmetano, dimetilsulfona, difeniléter, 4,4'-difenoxi-difenilpropano, tolueno, o-, m-, p-xileno, tris-tolil-metano, etilenglicol-bis-fenilcarboxilato, tri-arilfosfato, N,N'-
10. bis-fenoxifenil-hidantoine, poliéteres, poliésteres, poliacetales, poliúreas, poliuretanos, poliamidas. Pueden estar sustituidos una o varias veces, por ejemplo, por radicales alquilo, halógeno, nitro, alcoxi, aroxi, amino, amido, imido, alquilamino, alquilimino,
15. arilimino, acilo, hidroxilo, carboxilo, carboalcoxi, carboariloxi, carbamido, ácido sulfónico y ciano.

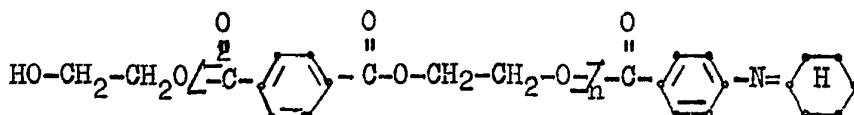
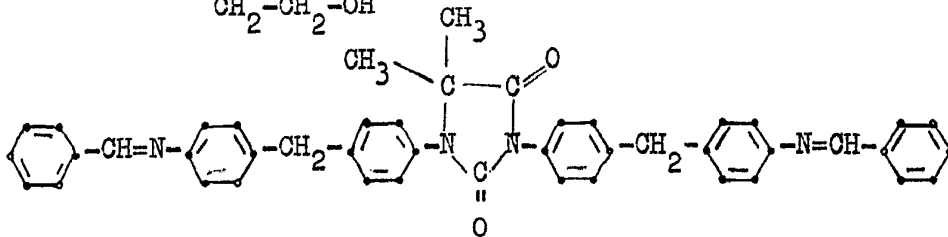
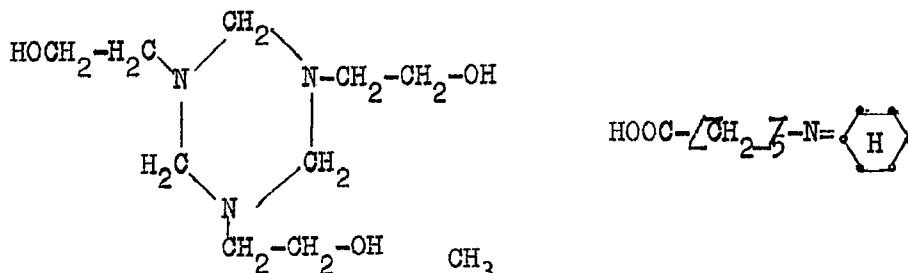
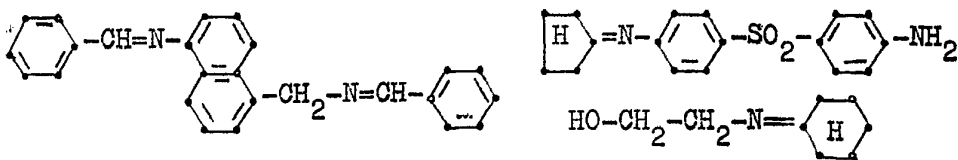
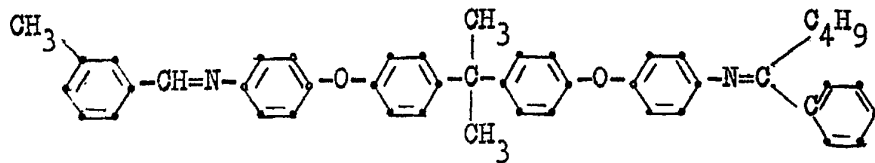
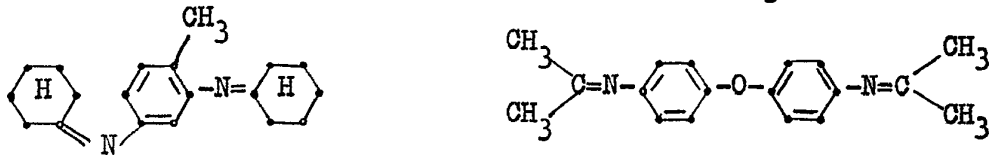
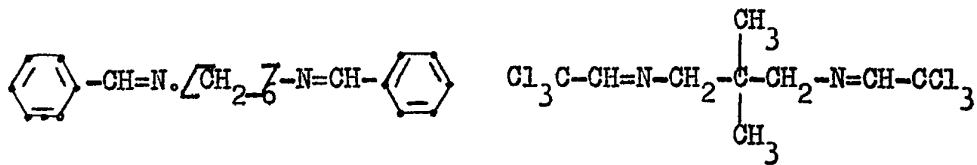
- Los restos R_2 y R_3 se derivan preferentemente de metano, n-, iso-, terc.-butano, dodecano, benceno, naftaleno, tolueno, o-, m- y p-xileno.
20. Además pueden significar R_2 y R_3 hidrógeno, juntos, por ejemplo, un anillo de ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano ó piperidina y estos, una o varios, sustituidos por alquilo, arilo, alquilimino, arilimino y carboalcoxi.

25. La obtención de las bases de Schiff a emplear según la presente invención como productos de partida es conocida y se efectúa, por ejemplo, mediante condensación, eventualmente bajo adición de catalizadores, de aldehidos o cetonas y aminas primarias alifáticas, aralifáticas o aromáticas. Las bases -
- 30.



de Schiff se pueden emplear en sustancia u obtenerse también en el medio de reacción de amina y el compuesto oxo. Como ejemplo de las bases de Schiff a emplear según el presente procedimiento como productos

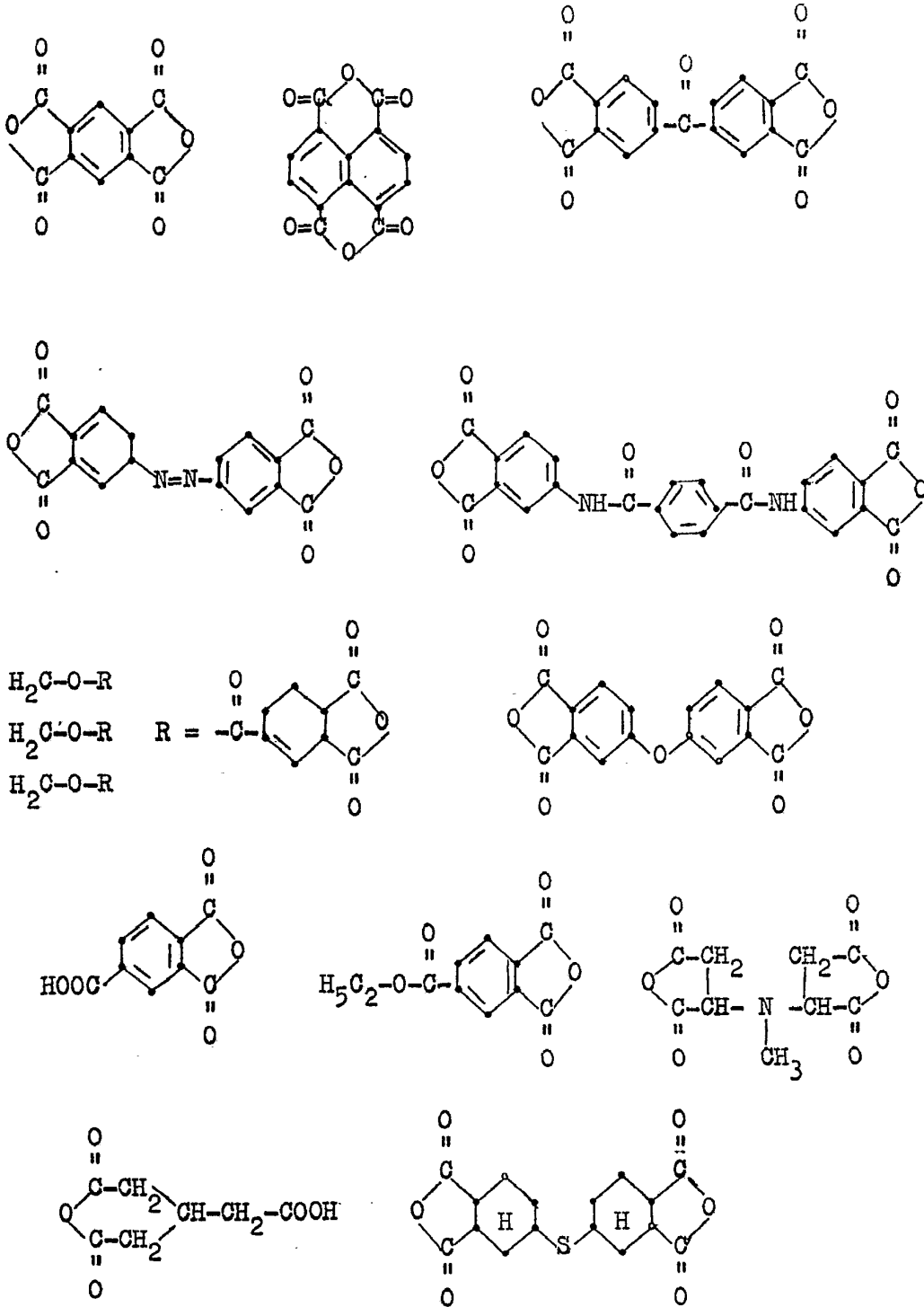
5. de partida sean mencionados:

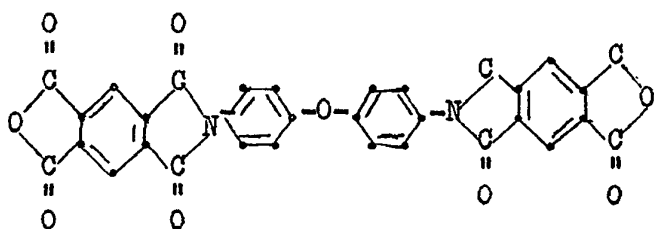
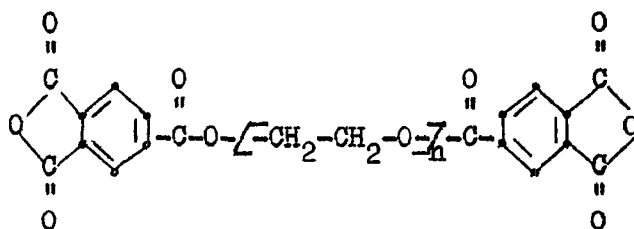




7 100-196

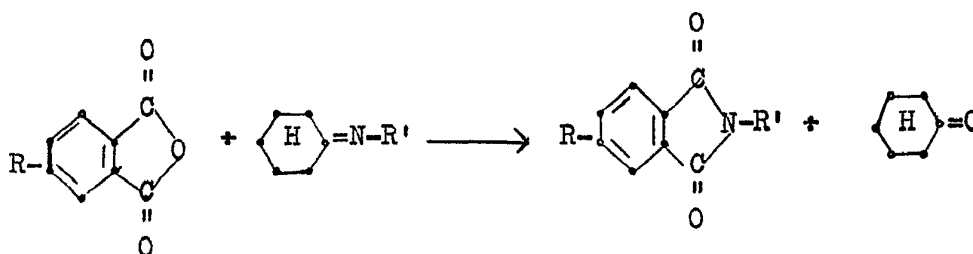
Anhidridos de ácido cíclicos adecuados, cuya obtención se realiza asimismo según métodos conocidos, son, por ejemplo:





En lugar de los anhídridos se pueden emplear también aquellos compuestos que, como los ésteres fenílicos, se pueden transformar en anhídridos.

5. La reacción según la presente invención se puede explicar, como ejemplo, mediante la siguiente ecuación:



10. Si como productos de partida se emplean bases de Schiff, como mínimo bifuncionales y anhídridos bifuncionales, entonces se produce el enlace de los monómeros o oligómeros al compuesto de alta molecularidad solamente a través de los grupos imida. Pero también se pueden preparar los compues-



7 ACO 1964

- tos de alta molecularidad a partir de un componente monofuncional y de uno bifuncional o a partir de dos componentes monofuncionales, que entonces, sin embargo, deben poseer como mínimo además un segundo grupo reactivo. Así, se obtiene, por ejemplo, a partir de 4,4'-bis-bencilideniminodifeniléter y anhídrido trimelítico, poliamidas-imidas y a partir de ciclohexilidenimino-etanol y anhídrido trimelítico, ésteres - poli-imídicos. Otra posibilidad de preparar a partir
5. de bases de Schiff monofuncionales y anhídridos con un segundo grupo reactivo de reacción, los compuestos de alta molecularidad, consiste en agregar ulteriores sustancias polifuncionales adecuadas, por ejemplo, diaminas, poliéster o poliéter con grupos OH ó ácido en la posición final, dioles, trioles, ácidos policarboxílicos o poliisocianatos. Por ejemplo se obtiene según el procedimiento de la presente invención un éster poliimidico a partir de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter, anhídrido trimelítico y
10. etilenglicol.
- 15.
- 20.

- Para la realización del procedimiento se vierten juntos los componentes de reacción, preferentemente, en disolventes inertes bajo las condiciones de reacción. Disolventes adecuados son
25. hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, fenoles, ésteres, cetonas y éteres, amidas sustituidas, sulfóxidos y sulfonas, por ejemplo, xileno, o-diclorobenceno, fenol, cresol, acetofenona, acetato de monometilglicoléter, N-metilpirrolidona, dimetilformamida,
30. dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dimetilsulfona y



sus mezclas. Puede ser ventajoso trabajar bajo un gas protector inerte, tal como nitrógeno o argón.

- La reacción se realiza por lo general manteniendo los componentes con, o sin disolvente, desde algunos minutos hasta varias horas a temperaturas de 0 hasta 450°. A veces es ventajoso, por ejemplo, para la aplicación de revestimientos de la-
ca, de efectuar la reacción en varias etapas. Así -
se puede obtener, en una primera etapa, un producto
de adición en un disolvente que entonces, después de
aplicar sobre un alambre o una chapa, se transforma
en la poliimida mediante evaporación del disolvente
a temperatura más elevada. Las bases de Schiff sus-
tituídas por grupos amino se pueden hacer reaccionar
con anhídridos por etapas a través del grupo amino y,
según el procedimiento de la presente invención, a -
través del grupo imino. Las proporciones cuantitati-
vas entre los componentes de reacción se deben selec-
cionar lo más equivalentes posibles para lograr pe-
sos moleculares suficientemente elevados, pero tam-
bién son posibles variaciones de estas proporciones
estequiométricas. A veces es ventajoso acelerar el
curso de la reacción mediante catalizadores adecua-
dos. Tales catalizadores son, por ejemplo, fluoru-
ro de boro y sus productos de adición, cloruro férrico,
trietilendiamina, octoato de cinc, diacrilatos -
de dibutil estaño, tetrabutylato de titanio y óxido
de plomo.

Las poliimididas que se obtienen se-
gún el procedimiento de la presente invención son es



- pecialmente estables a la temperatura y son adecuados para ser empleados como lacas, láminas y cuerpos moldeados. Para las distintas finalidades de aplicación se pueden variar sus propiedades en amplios margenes
5. mediante la adición de materiales de carga, pigmentos y componentes de alta y de baja molecularidad, - por ejemplo para la obtención de lacas para cables - mediante mezcla con poliésteres tereftálicos.

Ejemplo 1

10. 36 g de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter se disuelven en 230 g de dimetilacetamida, después se introducen enfriando, a temperatura ambiente, 21,8 g de dianhidrido pirometílico. Se obtiene una solución viscosa que se aplica sobre una -
15. chapa y primeramente se cochura a 160°C y después a 300°C a una película de laca clara. El espectro infrarrojo muestra las bandas características para los grupos imido en 1711 y 1775 cm^{-1} .

Ejemplo 2

20. 53,8 g de 1,3-bis-ciclohexilidenimino-benceno y 43,6 g de dianhidrido pirometílico se calientan en 291,g de cresol durante una hora al 190°C. Al mismo tiempo se separa por destilación a través de un puente de destilación la ciclohexanona
25. que se forma durante la reacción. Se obtiene la polimida como polvo amarillo que, después de enfriar, se aspira y se lava con etanol. El rendimiento asciende a 87 g.



27 JUN 1968
N

$\left[\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 \right]_n$	$(290,2)_n$	C	H	N
	Calculado:	66,2	2,1	9,7
	Hallado:	66,5	2,3	9,8

Ejemplo 3

5. 37,7 g de 4,4'-bis-bencilidenimino-difeniléter y 21,8 g de dianhídrido piromelítico se disuelven en 180 cc de N-metilpirrolidona y se calienta durante dos horas a 50°. Después se aplica la solución sobre una placa de cristal y primero se cochura a 210°C y a continuación a 350°C. Se obtiene una película de laca marrón claro.

$\left[\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 \right]_n$	$(382,3)_n$	N
	Calculado:	7,3
	Hallado:	7,1

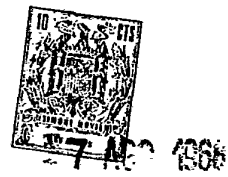
Ejemplo 4

10. 36,0 g de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter y 19,2 g de anhídrido trimelítico se agitan en 110 g de N-metilpirrolidona bajo nitrógeno durante 2 horas a 100°C. Después de cochurar primeramente a 200°C y después a 300°C se obtiene una película marrón claro.

15.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$(356,3)$	N
	Calculado:	7,9
	Hallado:	7,7

El espectro infrarrojo muestra en 1661 cm^{-1} las bandas características para las amidas y a 1711 y 1773 cm^{-1} las características para las imidas.



Ejemplo 5

- 36,0 g de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter, 38,4 g de anhídrido trimelítico y 63,0 g de un poliéster de ácido tereftálico, etilenglicol y glicerina con un contenido hidroxílico -
5. del 5,5 % se calientan en 138 g de cresol durante 4 horas a 190°C. Después se agregan 0,2 g de óxido de plomo (II) y la mezcla se sigue agitando a 190°C hasta que se haya formado un líquido viscoso claro. Esta solución se aplica sobre una placa de metal y a -
10. 250°C se cochura a una película de laca elástica clara.

Ejemplo 6

- 9,3 g de etilenglicol, 36,0 g de
15. 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter 38,4 g de anhídrido trimelítico y 0,2 g de óxido de plomo (II) se calientan en 83 g de cresol a 190°C hasta que se ha formado una solución viscosa clara. Después se agregan aún 56 g de un poliéster de ácido tereftálico,
20. etilenglicol y glicerina en 60 g de cresol y 6 g de una solución al 5% de tetrabutylato de titanio en cresol, la mezcla se aplica sobre una placa de cristal y primeramente se cochura a 200°C y a continuación a 300°C. Se obtienen películas de laca cuyos -
25. espectros infrarrojos contienen en 1714 y 1776 cm^{-1} las bandas características para las imidas y en 1736 cm^{-1} las bandas características para el éster.

Ejemplo 7

- 35,8 de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difenilmetano y 21,8 g de dianhidrido piromelítico-
- 30.



co se disuelven en 116 g de dimetilacetamida y se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Se obtiene una solución viscosa que a 160°C y 300°C se cochura a una película de laca clara.

5.

Ejemplo 8

29,2 g de 1,6-bis-bencilidenimino-hexano, 19,2 g de anhídrido trimelítico y 100 g de cresol se calientan durante 2 horas a 100°C. Después de enfriar se obtiene una solución viscosa que se mezcla con 10 g de poliéster de ácido tereftálico, glicerina y etilenglicol y a 210°C y 250°C se cochura a una película de laca clara.

10.

Ejemplo 9

18,0 g de 4,4'-bis-ciclohexilidenimino-difeniléter, 15,5 g de anhídrido bistrimelítico glicol éster y 0,2 g de óxido de plomo se calientan en 66 g de cresol durante 15 horas a 180°C. Al cochurar a 200°C y 250°C se obtiene una capa de laca dura clara.

15.

20.

Ejemplo 10

38,4 g de anhídrido trimelítico, 28,2 g de ciclohexilidenimino-etanol y 0,2 g de óxido de plomo se agitan en 67 g de cresol durante 5 horas a 60°C, durante 5 horas a 120°C y durante 10 horas a 200°C. La cochura a 210 y 250°C da una película de laca marrón dura.

25.

Ejemplo 11

21,9 g de tris-hidroxi-etil-hexahidrotiazina, 57,6 g de anhídrido trimelítico, 0,2 g de óxido de plomo y 180 g de cresol se agitan durante -

30.



- 4 horas a 170°C y durante 6 horas a 200°C. Se obtiene una solución viscosa marrón que se mezcla con 30g de un poliéster de ácido tereftálico, glicerina y glicol y se cochura a 210°C y 250°C a una película de laca elástica dura.
- 5.

Ejemplo 12

- 100 g de 4,4'-diamino-difeniléter, 147 g de ciclohexanona y 150 g de tolueno se hierven en una columna de esterificación hasta que se han separado 18 cc de agua. Después se separan por destilación el tolueno y la ciclohexanona en exceso en vacío al chorro de agua y el residuo se mezcla con 910 g de cresol, 192 g de anhídrido trimelítico, 315 g de un poliéster de ácido tereftálico, glicerina y etilenglicol y 1,5 g de óxido de plomo. Después de unas 20 horas a 190°C se obtiene una solución viscosa marrón que se cochura a 220°C y 300°C bajo nitrógeno a películas de laca elásticas claras.
- 10.
- 15.

Ejemplo 13

- 50 g de 4,4'-diamino-difenilmetano, 55 g de una mezcla de aminas isómeras y oligómeras que se obtiene durante la condensación de anilina y formaldehído, 200 g de ciclohexanona y 300 cc de tolueno se calientan bajo reflujo en una columna de esterificación hasta que ya no se separe más agua. Después se separa el disolvente por destilación en vacío al chorro de agua, el residuo se recoge en 400 cc de dimetilacetamida y enfriando se introducen 109 g de anhídrido piromelítico. Se agita aún durante algunas horas a temperatura ambiente y se obtiene
- 20.
- 25.
- 30.

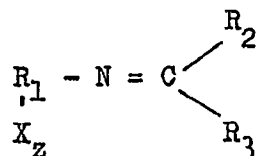


una solución marrón viscosa que sobre una placa de -
cristal se cochura a 150° y 280° a una película de -
laca elástica clara.

N O T A

- 5. Descrita suficientemente la natu-
raleza del invento, así como la manera de realizarlo
en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -
- 10. principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patente -
presentada en Alemania con fecha 7 de agosto de 1.967,
bajo el número F 53 163 IVd/39c, acogiéndose por tan-
to a los beneficios que conceden los Convenios Inter-
nacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
cia del referido invento y por lo que se solicita Pa-
tente de Invención por 20 años en España sobre: "PRO-
CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIIMIDAS DE ELEVA-
DO PESO MOLECULAR"; caracterizándose por lo siguien-
te:
- 20.

1ª.- Procedimiento para la obten-
ción de poliimidas de elevado peso molecular, carac-
terizado porque bases de Schiff de fórmula general:

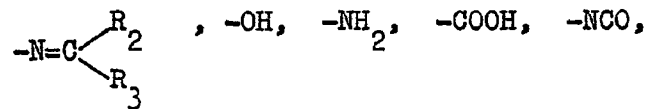


- 25. en la que R₁ significa un grupo z+1 - valente alifá-
tico, alifático-aromático o aromático, R₂ y R₃ signi-
fican hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, aral

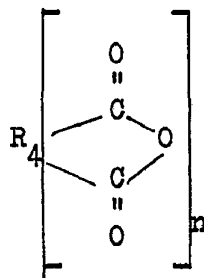


7, 196

quilo o arilo, R_2 y R_3 junto con el átomo de carbono con el cual están n enlazados pueden significar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 hasta 7 miembros, X significa



5. $-COOR_2$ y z representa 1 ó 2, se calientan con anhídridos cíclicos de fórmula general:



en la que R_4 significa un grupo 2n-valente alifático, alifático-aromático o aromático con dos o más - grupos funcionales y n representa un número entero

10. de 1 a 3, a temperaturas de 0 a 450°C.

2ª.- Procedimiento para la obtención de poliimidias de elevado peso molecular; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



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

Madrid,

7 AGO. 1966

FABRIL FABRIKEN BAYER
AKTIEGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI
s. p. Firmado: F. Hernández Ruly

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke, is written over the typed text.