

37-228

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 228-Sp.



8 ENE 1908

DIRECCION TECNICA	
N.º DE PATENTE	
C	08
F	

Memoria Descriptiva

sobre:

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIBENZ-1,3-OXAZINDICNAS-(2,4) "

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

La invención se refiere a polibenzoxazindionas que se disuelven bien en ciertos disolventes orgánicos y a un procedimiento para su obtención.

Las polibenz-1,3-oxazina-(2,4)-dionas, que son extremadamente resistentes al calor y que son solubles en varios disol-

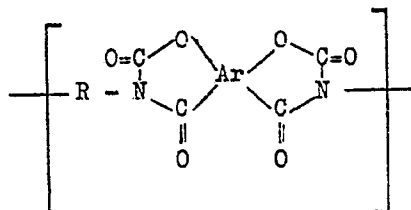


ventes, se pueden disolver mediante ciclopoliadición de diisocianatos con o,o'-dihidroxiarildicarboxilatos en disolventes aprotónicos en presencia de catalizadores básicos según el procedimiento de una sola etapa de la patente belga Nr. 691 900.

5. Sin embargo, se han de emplear en algunos casos mezclas de diisocianatos o bien o,o'-dihidroxiarildicarboxilatos para lograr un producto suficientemente soluble que se pueda emplear para la producción de películas o filamentos partiendo de la solución. Así tenemos pues que la polibenz-1,3-oxazindiona-(2,4) a base de difeniléter-4,4'-diisocianato y 4,4'-dihidroxidifenil-3,3'-dicarboxilato de difenilo se disuelve en ácido sulfúrico y m-cresol pero no en dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona. Para obtener una solubilidad suficientemente alta que permita el moldeado a partir de la solución, se le ha de agregar al difeniléter-4,4'-diisocianato, por ejemplo 15 mol-% de 1,5-naftilendiisocianato. Esto conduce sin embargo, a una fuerte disminución de la estabilidad térmica de la polibenz-1,3-oxazindiona-(2,4). Lo mismo sucede con la polibenz-1,3-oxazindiona-(2,4) a base de difeniléter-4,4'-diisocianato e hidroquinona-2,5-dicarboxilato de difenilo.
- 10.
- 15.
- 20.

Se han descubierto ahora polibenz-1,3-oxazin-2,4-dionas de alto peso molecular que, por una parte, tienen una buena solubilidad en ciertos disolventes orgánicos y, por otra parte, una buena estabilidad térmica. Estas polibenz-1,3-oxazin-2,4-dionas tienen la siguiente unidad estructural recurrente:

25.



30.



en la que Ar significa un resto tetravalente derivado de un ácido o,o'-dihidroxicarboxílico aromático y R significa un resto bivalente de feniléter de fórmulas

5.



estando los dos restos de feniléter presentes en la polibenz-1,3-oxazin-2,4-diona en proporción molar de 1 : 9 hasta 9 : 1.

10.

Se ha descubierto además un procedimiento para la obtención de éstas polibenz-1,3-oxazindionas-(2,4) de buena solubilidad mediante reacción de diisocianatos con o,o'-dihidroxiarildicarboxilatos, sí como diisocianatos se emplean mezclas de difeniléter-4,4'-diisocianato y 10 hasta 90 mol-% referido a la cantidad total del diisocianato, de difeniléter-2,4'-diisocianato.

15.

Se forman polibenz-1,3-oxazindionas-(2,4) cuya solubilidad para la deformación a partir de la solución es lo suficientemente elevada sin que se reduzca su estabilidad térmica.

20.

La siguiente tabla 1 dá un resumen sobre la solubilidad de las polibenz-1,3-oxazina-(2,4)-dionas basadas en 4,4'-dihidroxidifenil-3,3'-dicarboxilato de difenilo y mezclas de difeniléter-4,4'- y -2,4'-diisocianato.



8 ENE. 1969

T A B L A 1

5.	4,4'-D. Mol%	2,4 -D. Mol.%	Solubilidad, 5% en				
			H ₂ SO ₄	m-cresol	DMAC	NMP	DMF
	100	0	+	+	-	-	-
	90	10	+	+	+	+	-
	80	20	+	+	+	+	-
10.	70	30	+	+	+	+	+

	0	100	+	+	+	+	+
15.							

D = difeniléterdiisocianato

DMAC = dimetilacetamida

NMP = N-metilpirrolidona

DMF = dimetilformamida

20.

T A B L A 2

Comparación de la estabilidad de láminas de distintas polibenzoxazindionas que se almacenaron a 275°C en la atmósfera:

25.	Composición de los diisocianatos empleados			Disolvente para la formación de láminas	Periodo durante el cual se mantienen elásticas las láminas
	% N	% 4,4'-D	% 2,4'-D		
	20	80	-	DMF	3 semanas
	-	100	-	m-cresol	7 "
	-	80	20	DMAC	6 "
	-	60	40	DMF	6 "
	-	40	60	DMF	6 "
	-	20	80	DMF	3 "
30.	-	-	100	DMF	1 semana

N = naftilen-1,5-diisocianato



T A B L A 3

Determinación de la resistencia mecánica de la lámina de poli-benzoxazindione sustituida con 40 % de 2,4'- y 60 % de 4,4'-difoniléter al almacenar a 275°C en la atmósfera.

Clase de ensayo	Dimensión	Valor inicial	Temperatura a 275°C en la atmósfera				
			1 semana	2 semanas	4 semanas	5 semanas	
Límite de alargamiento en tracción	kp/cm ²	1160	1210	1090	820	no determinado	
Elongación en el límite de alargamiento	%	8,0	9,6	8,1	6,3	"	
Tensión de rotura	kp/cm ²	1240	1160	1095 $\frac{1}{2}$	1060	1092	
Dilatación de rotura	%	112	76	14	7	6	
Módulo E de elasticidad en el ensayo de tracción	kp/cm ²	26600	25200	24800	26800	35500	

T A B L A 3

Determinación de la resistencia mecánica de la lámina de poli-
benzoxaz: al almacenar a 275°C en la atmósfera.

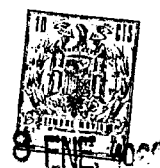
Clase de ensayo	Dimensión	Valor inicial
Límite de alargamiento en tracción	kp/cm ²	1160
Elongación en el límite de alargamiento	%	8,0
Tensión de rotura	kp/cm ²	1240
Dilatación de rotura	%	112
Módulo E de elasticidad en el ensayo de tracción	kp/cm ²	26600



3

na de polibenzoxazindiona sustituida con 40 % de 2,4'- y 60 % de 4,4'-difeniléter

Valor inicial	Temperatura a 275°C en la atmósfera			
	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas
160	1210	1090	820	no determinado
8,0	9,6	8,1	6,3	"
240	1160	1095g	1060	1092
112	76	14	7	6
500	25200	24800	26800	35500



T A B L A 4

Determinación del módulo de cizallamiento y del factor de disipación mecánica en el ensayo de torsión oscilatoria en una lámina de polibenzoxazindona con una sustitución del 40 % de 2,4'- y 60 % de 4,4'-difeniléter en dependencia de la temperatura:

	Temperatura °C	Módulo de cizallamiento G din/cm ²	Factor de disipación mecánica tan δ
10.	-100	1,5 . 10 ¹⁰	0,011
	-60	1,4 . "	0,013
	-20	1,3 . "	0,014
15.	+20	1,3 . "	0,014
	+60	1,3 . "	0,013
	+100	1,2 . "	0,013
	+140	1,2 . "	0,013
	+180	1,1 . "	0,013
20.	+220	1,0 . "	0,014
	+260	0,92. "	0,019
	+300	0,87. "	0,027
	+340	0,80. "	0,040
	+380	0,75. "	0,050
25.			



T A B L A 5

5. Determinación de la resistencia específica, constante dieléctrica, y factor de disipación dieléctrico en una lámina de polibenzoxazindiona con una sustitución del 20 % de 2,4'- y 80 % de 4,4'-difeniléter en dependencia de la temperatura:

10.	Temperatura °C	Resistencia eléctrica $\Omega \cdot \text{cm}$	Constante dieléctrica DK	Factor de disipación dieléctrica $\tan \delta$
	20	$3 \cdot 10^{16}$	3,5	0.0011
	100	$8 \cdot 10^{16}$	3,0	0.0018
	150	$4 \cdot 10^{16}$	3,0	0.0028
15.	200	$9 \cdot 10^{14}$	3,0	0.0022
	250	$4 \cdot 10^{13}$	3,0	0.0022

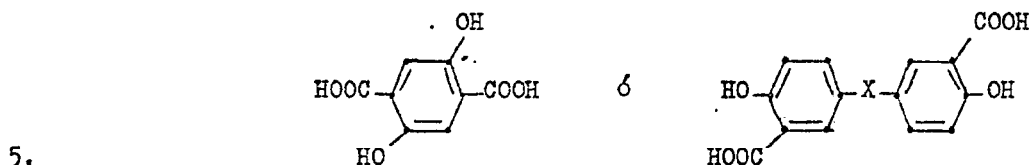
20. Los siguientes o,o'-dihidroxicarboxilatos aromáticos son adecuados, por ejemplo, para la reacción con la mezcla de los difeniléterdiisocianatos:

25. Ácido 3,6-dihidroxi-ftálico, ácido resorcin-2,4-dicarboxílico, ácido resorcin-4,6-dicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico, ácido 4,4'-dihidroxicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxi-5,5'-dimetildifenilmetan-3,3'-dicarboxílico, 1,2-(3,3'-dicarboxi-4,4'-dihidroxi-5,5'-dimetildifenil)-etano, ácido 4,4'-dihidroxicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxicarboxílico, ácido 1,4-dihidroxi-naftalín-2,3-dicarboxílico.

30. Preferentemente se emplean los o,o'-dihidroxicarboxilatos de arilo. De éstos, a su vez, son especialmente adecuados los



ácidos dicarboxílicos de fórmula general



en la que X significa un enlace simple, un radical metileno, oxígeno o azufre.

Los ésteres preferidos son los 2,5-dihidroxitereftálatos de arilo y 4,4'-dihidroxicidifenil-3,3'-dicarboxilatos de arilo.

10. Los componentes de reacción se deberán emplear, siempre que sea posible, en cantidades estequiométricas. Sin embargo, puede ser ventajoso, en algunos casos, emplear los diisocianatos o bien los dihidroxicarboxilatos con un exceso de 0,1 - 1 mol-%.

15. La reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte. Son adecuados, por ejemplo, la dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilensulfona, dimetilsulfóxido, en caso dado en conjunción con otros disolventes inertes, tales como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno y tolueno, hidrocarburos clorados alifáticos, por ejemplo, cloruro metilénico, cloroformo y tetracloroetano, hidrocarburos clorados aromáticos, por ejemplo, clorobenceno, éteres alifáticos, por ejemplo, dietiléter y diisopropiléter y éteres cíclicos, por ejemplo, dioxano y tetrahydrofurano. Especialmente adecuado como disolvente es el dimetilsulfóxido ya que de ésta manera se desarrolla la reacción en forma llana y rápida.

20. La reacción se efectúa a una temperatura entre unos 20° y 200°C, preferentemente sin embargo, entre unos 80° y 120°C.

25. La reacción se puede catalizar mediante aminas terciarias. Son eficaces, por ejemplo, la trietilamina, tributilamina, piridina, toluidina, quinolina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina y tri-

30.



8 ENE 1968

tilendiamina. El catalizador se emplea en cantidades de 0,01 - 1%, preferentemente sin embargo, en cantidades de 0,01 - 0,1%, referido a los componentes de reacción.

5. Los componentes de reacción y los disolventes se deben emplear extremadamente puros, en especial deberán estar ampliamente libres de agua, ya que en caso contrario no se obtienen productos con peso molecular adecuado. Una comprobación conveniente del contenido de agua consiste en tratar los disolventes con isocianato a temperatura ambiente y en vacío. Si se presenta desarrollo de gas entonces el disolvente no está suficientemente libre de agua para la reacción.

Para evitar descoloraciones se puede efectuar la reacción bajo gases inertes, por ejemplo nitrógeno.

15. Mediante la adición de *o*-monohidroxiarilmnocarboxilatos tales como el salicilato de fenilo o el *o*-cresotinato de fenilo se puede regular el peso molecular de las polibenzoxazindionas.

20. El progreso de la reacción se puede observar directamente por el aumento de la viscosidad de la solución. Otro medio adecuado para observar la reacción consiste en la espectroscopia infrarroja. Las polibenz-(1,3)-oxazindionas-(2,4) tienen bandas de absorción características en el espectro infrarrojo.

25. La elaboración de la mezcla de reacción se puede realizar según distintos procedimientos. En muchos casos es conveniente elaborar la mezcla de reacción directamente a cuerpos moldeados tales como láminas o hilos. La mezcla de reacción se puede elaborar, por ejemplo, por el procedimiento de colada en seco a láminas o por el procedimiento de hilado en seco a hilos.

30. Si se quieren aislar las polibenzoxazindionas se vierte un agente de precipitación a la mezcla de reacción. En los disolventes miscibles con agua se puede emplear el agua como agente de



precipitación. Se ha acreditado la precipitación con cloruro metilénico, ya que de ésta manera se obtienen productos finamente pulverizados que se lavan y secan bien.

Una realización conveniente del proceso descrito es la siguiente:

5. Se disuelve la mezcla de los difeniléterdiisocianatos en dimetilsulfóxido, se agrega el o,o'-dihidroxiarildicarboxilato, se calienta bajo agitación a unos 80°C, se agrega entonces una cantidad catalítica de la amina terciaria y se sigue calentando a 100°C.
10. El polímero alcanza, por regla general, cuando más después de 1 hora, el peso molecular final. La solución del polímero se mezcla, bajo agitación, con cloruro metilénico, el producto pulverulento se filtra, se lava a fondo con cloruro metilénico y se seca a unos 100°C bajo vacío.
15. Las polibenz-1,3-oxazindionas-(2,4) así obtenidas son, según la composición, polímeros de alto punto de fusión o también polímeros no fusionables, que se destacan por su excelente estabilidad a elevadas temperaturas, también en presencia de aire. Son insolubles en la mayoría de los disolventes, no son hinchables y son estables a los agentes ácidos y básicos.
20. Partiendo de las soluciones de m-cresol, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido o sus mezclas se pueden elaborar a cuerpos moldeados transparentes tales como láminas o hilos. Muestran buenas propiedades mecánicas y eléctricas.
25. Ejemplo 1

Se disuelven 20,18 partes en peso de difeniléter-4,4'-diisocianato y 5,04 partes en peso de difeniléter-2,4'-diisocianato en 250 partes en peso de dimetilsulfóxido anhidro, la solución se calienta a 85°C, se agregan 42,64 partes en peso de 4,4'-dihidroxiarildicarboxilato, se calienta a 100°C, se agrega una cantidad catalítica de la amina terciaria y se sigue calentando a 100°C.
30. El polímero alcanza, por regla general, cuando más después de 1 hora, el peso molecular final. La solución del polímero se mezcla, bajo agitación, con cloruro metilénico, el producto pulverulento se filtra, se lava a fondo con cloruro metilénico y se seca a unos 100°C bajo vacío.



5. droxidifenil-3,3'-dicarboxilato de difenilo y 0,08 partes en peso de trietilendiamina y, bajo agitación, se calienta a 100°C. Después de 1 hora la solución ha alcanzado su viscosidad máxima. Se deja enfriar a 35°C, se precipita la polibenzoxazindiona formada con 3 veces su volumen de cloruro metilénico, se separa por filtración, se lava con cloruro metilénico y se seca en vacío a 100°C.

- El producto de reacción es soluble en ácido sulfúrico, m-cresol, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona, menos soluble en dimetilformamida e insoluble en, por ejemplo, hidrocarburos clorados, alifáticos y aromáticos, dioxano, tetrahidrofurano, acetona y acetato de etilo. El producto tiene una viscosidad relativa de 3,18 medido en ácido sulfúrico a 25°C y una concentración de 1 g/100 cc de solución. Las películas coladas de una solución en dimetilacetamida son incoloras y transparentes y después de almacenar durante un mes a 275°C a la atmósfera siguen aún elásticas.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2

- Se disuelven 15,13 partes en peso de difeniléter-4,4'-diisocianato y 10,09 partes en peso de difeniléter-2,4'-diisocianato en 250 partes en peso de dimetilsulfóxido anhidro, la solución se calienta a 85°C, se agregan 42,64 partes en peso de 4,4'-dihidroxi-difenil-3,3'-dicarboxilato de difenilo y 0,08 partes en peso de trietilendiamina y, bajo agitación, se calienta a 100°C. Después de 30 minutos la solución ha alcanzado su viscosidad máxima. Se procede entonces como en el ejemplo 1.
- 20.
- 25.

- El producto de reacción es soluble en ácido sulfúrico, m-cresol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona, por el contrario insoluble, en por ejemplo hidrocarburos clorados, aromáticos y alifáticos, dioxano, tetrahidrofurano, acetona y acetato de etilo. El producto tiene una viscosidad
- 30.



5. relativa de 2,98, medido en ácido sulfúrico a 25°C y una concentración de 1 g/100 cc de disolvente. Las películas coladas desde una solución en dimetilformamida son incoloras y transparentes y siguen elásticas después de almacenar durante 3 meses a 250°C bajo atmósfera.

Ejemplo 3

10. Se disuelven 7,57 partes en peso de difeniléter-4,4'-diisocianato y 17,66 partes en peso de difeniléter-2,4'-diisocianato en 250 partes en peso de dimetilsulfóxido anhidro, la solución se calienta a 85°C, se agregan 42,64 partes en peso de 4,4'-dihidroxicidifenil-3,3'-dicarboxilato de difenilo y 0,08 partes en peso de trietilenamina y se calienta bajo agitación a 102°C. Después de 45 minutos la solución ha alcanzado su viscosidad máxima. Se continua entonces como en el ejemplo 1.

15. El producto de reacción es soluble en ácido sulfúrico, m-cresol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidon, por el contrario insoluble en, por ejemplo, hidrocarburos clorados, alifáticos y aromáticos, dioxano, tetrahydrofurano, acetona y acetato de etilo. El producto tiene una viscosidad relativa de 1.54, medido en dimetilformamida a 25°C y una concentración de 1 g/100 cc de solución. Las películas coladas de una solución en dimetilformamida son incoloras y transparentes, y después de almacenar durante 3 semanas a 275°C bajo atmósfera siguen aún elásticas.

25. Ejemplo 4

30. Se disuelven 5,04 partes en peso de difeniléter-4,4'-diisocianato y 20,18 partes en peso de difeniléter-2,4'-diisocianato en 250 partes en peso de dimetilsulfóxido anhidro, se calienta la solución a 90°C, se agregan 35,03 partes en peso de 2,5-dihidroxi-tereftalato de difenilo y 0,08 partes en peso de trietilendiamina



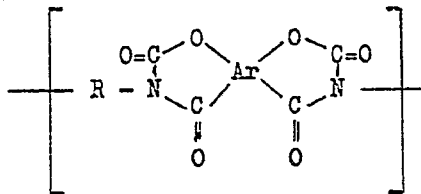
y bajo agitación se calienta a 104°C. Después de 20 minutos la solución ha alcanzado su máxima viscosidad. Se continua entonces como en el ejemplo 1.

- 5. El producto de reacción es soluble, por ejemplo, en ácido sulfúrico concentrado, dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona, por el contrario insoluble en los disolventes indicados en el ejemplo 1. El producto tiene una viscosidad relativa de 2,04, medido en ácido sulfúrico a 25°C y una concentración de 1 g/100 cc de solución. Se puede colar desde una solución en N-metilpirrolidona a láminas transparentes.
- 10.

N O T A

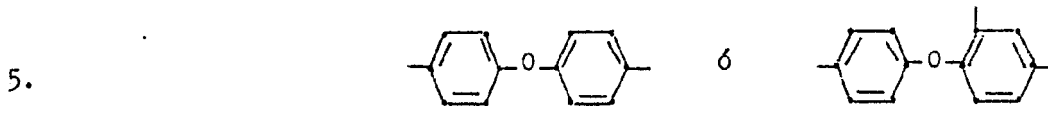
- 15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 17 20 774.8 de fecha 8 de enero de 1.968 acogiéndose, por lo 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 OBTENCION DE POLIBENZ-1,3-OXAZINDIONAS-(2,4)" caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

- 25. 1º.- Procedimiento para la obtención de polibenz-1,3-oxazindionas-(2,4), de buena solubilidad y de alto peso molecular cuya unidad estructural recurrente tiene la fórmula
- 30.



8 ENE 1969

en la que Ar significa un resto tetravalente derivado de un ácido o,o'-dihidroxicarboxílico aromático y R significa un resto feniléter bivalente de fórmulas



10. encontrándose los dos restos de feniléter presentes en la polibenz-1,3-oxazin-2,4-diona en proporción molar del 1 : 9 hasta 9 : 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar o,o'-dihidroxiarildicarboxilato con mezclas de difeniléter-4,4'-diisocianato y 10 hasta 90 moles-% referido a la cantidad total de diisocianato, de difeniléter-2,4'-diisocianato.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 30º y 120ºC.

15. 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente fuertemente polar.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reacción se efectúa en dimetilsulfóxido.

20. 5º.- " Procedimiento para la obtención de polibenz-1,3-oxazindionas-(2,4), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, 8 ENE 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. Firmador: F. Hernández Rutz