

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 11 407-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para preparar poliamida-imidas  
de alto peso molecular.

=====

*Solicitante*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

La invención se refiere a un procedimiento  
para la obtención de poliamida-imidas de alto peso  
molecular mediante reacción de lactamas, anhídridos  
de ácidos e isocianatos.

5.

Ya es sabido que se obtienen las poliamida-



- imidas si diaminas aromáticas o alifáticas se hacen reaccionar con anhídridos dicarboxílicos-cloruros carboxílicos, por ejemplo, con cloruro del anhídrido trimelítico. Un inconveniente de este procedimiento consiste en que para la neutralización del haluro de hidrógeno desarrollado durante la reacción se han de agregar aceptores de ácido, cuyas sales afectan entonces al polímero y sóloamente se pueden retirar mediante difíciles y complicadas operaciones de purificación que, frecuéntemente, conducen además, por reacciones de disociación y de transposición, a un empeoramiento de las propiedades mecánicas.
- 5.
- 10.

Las poliamida-imidas se emplean, por ejemplo, como lacas y filmes de aislamiento en electrónica, ya que numerosos materiales de este tipo se destacan por su estabilidad térmica especial.

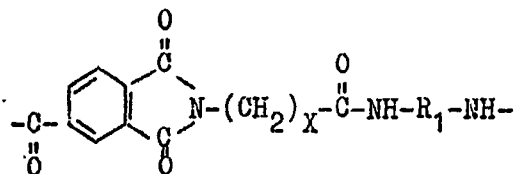
15.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de poliamida-imidas de alto peso molecular, que se caracteriza porque las lactamas, los isocianatos - en caso dado enmascarados - y los anhídridos dicarboxílicos cíclicos, que como mínimo contienen otro grupo funcional capaz de reacción de condensación o de adición, se hacen reaccionar a temperaturas entre  $-20$  y  $+450^{\circ}\text{C}$ , en caso dado, en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de un catalizador.

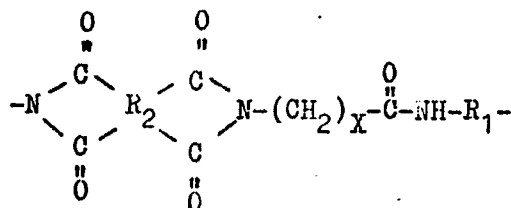
20.

De esta manera se obtienen, por ejemplo, poliamida-imidas de alto peso molecular que contienen la unidad estructural recurrente:

25.



y/o la unidad estructural recurrente:

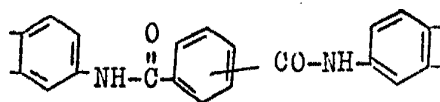


en las que R<sub>1</sub> significa un radical alquileo, cicloalquileo, fenileno o naftileno, pudiendo estos radicales estar opcionalmente sustituidos por radicales alquilo o halógeno,

5. R<sub>2</sub> significa un radical orgánico tetravalente y X es un número entero de 2 a 12.

El radical R<sub>2</sub> en la fórmula anterior puede ser, por ejemplo, el radical de un ácido tetracarboxílico del benceno, del naftaleno, del difenilmetano, del difeniléter o

10. -tioéter, de la difenilsulfona, del azobenceno, de la benzofenona, de la N,N'-difenilúrea, del ciclopentadieno, de la piridina o del compuesto de fórmula:



15. El procedimiento según la presente invención permite sustituir las poliaminas frecuentemente de difícil purificación y sensibles a la oxidación, por los poliisocianatos destilables en la mayoría de los casos. Ya que como pro



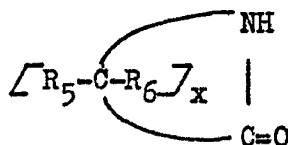
ducto de reacción de bajo peso molecular sólomente se forma dióxido de carbono, se suprimen las operaciones de purificación unidas frecuentemente, además de a un gasto industrial, a roturas de cadena y con ello a un empeoramiento

- 5. de las propiedades mecánicas. Según la duración del calentamiento y la selección de las proporciones estequiométricas se pueden variar los pesos moleculares promedios entre amplios límites. Como durante el desarrollo de la condensación no se forma ningún agua se evitan las reacciones de hidrólisis.
- 10.

Contrario a la reacción de anhídridos de ácido con isocianatos se presentan reacciones secundarias, por ejemplo, reticulaciones, sólomente en un grado insignificante y se obtienen primordialmente productos de condensación de alto peso molecular de reducido grado de ramificación, que se destacan por su especial solubilidad.

- 15.

Como lactamas para el procedimiento de la presente invención son adecuados aquellas de fórmula general:



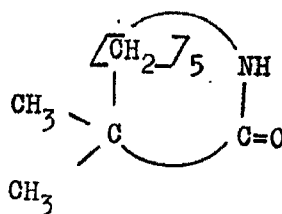
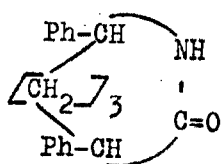
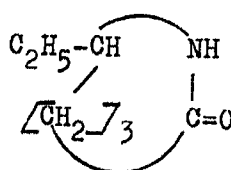
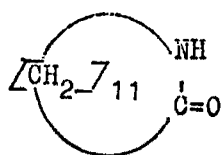
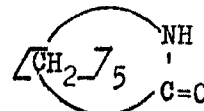
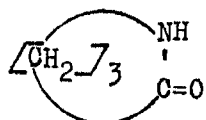
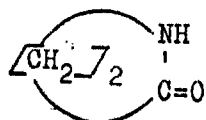
- 20.

en la que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno o radicales alquilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituidos, y X es un número entero de 2 a 20.

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> significan preferentemente, además de hidrógeno, metilo, propilo, dodecilo, propenilo, butinilo, ciclohexilo, fenilo, toluilo, o-, m-, p-xililo y naftilo. Pueden estar mono- ó poli-sustituidos por grupos alquilo, arilo,

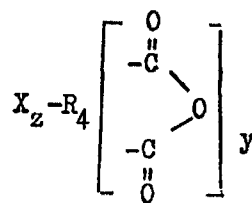


halógeno, ciano o nitro. Ejemplos son:



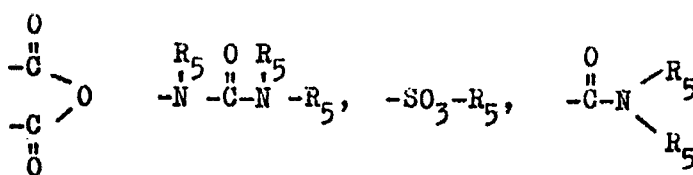
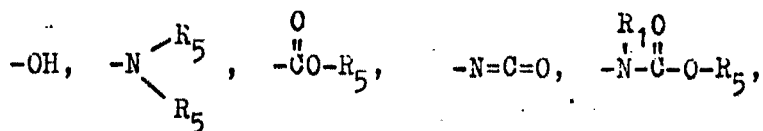
Preferentemente se emplea caprolactama ó lactama del ácido  $\omega$ -aminododecánico.

5. Como anhídridos dicarboxílicos cíclicos, que contienen como mínimo otro grupo funcional capaz de condensación o de adición, son adecuados los compuestos de fórmula general:





en la que  $R_4$  significa un radical alifático, aromático ó alifático-aromático, en caso dado sustituido, X significa los radicales:

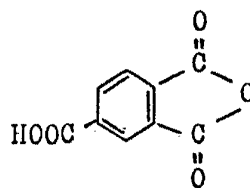
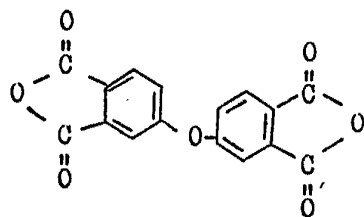
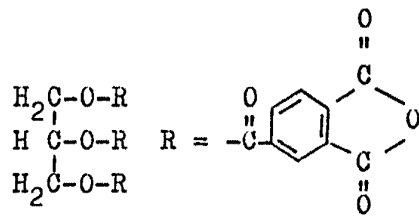
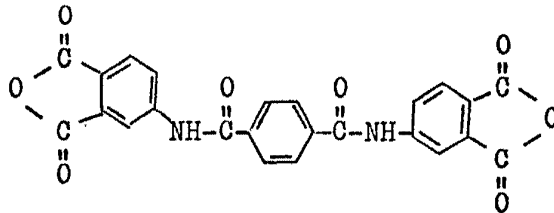
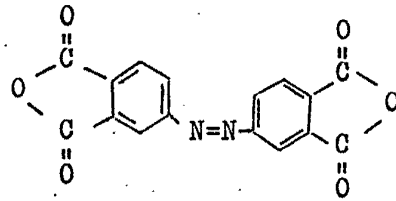
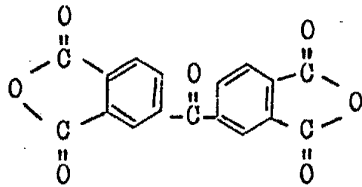
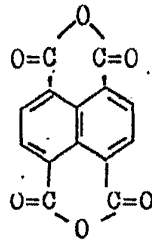
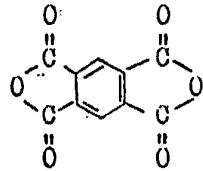


5. en las que  $R_5$  tiene el significado arriba indicado y z e y significan números enteros de 1 a 3.

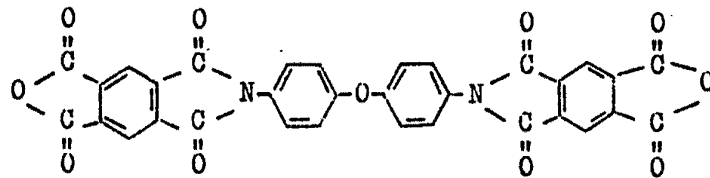
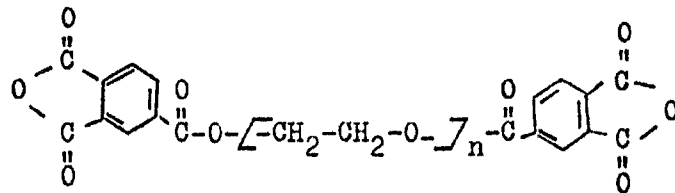
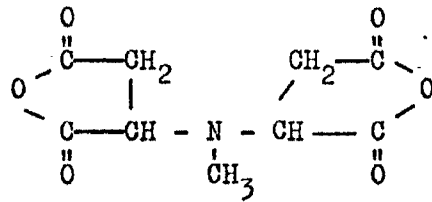
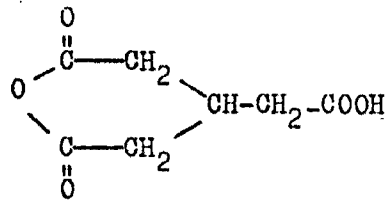
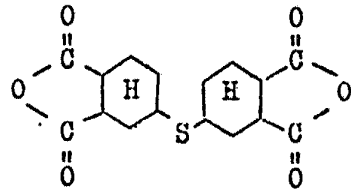
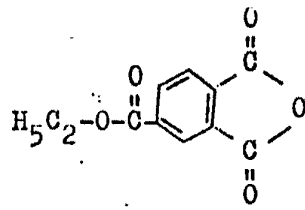
10.  $R_4$  se deriva preferentemente de etano, n-, iso-, terc-butano, hexano, eicosano, propeno, butino, dietiléter, sulfuro dipropílico, ciclopentano, ciclohexano, benceno, naftaleno, difenilo, difenilmetano, difenilsulfona, difenil éter, 4,4'-difenoxi-difenilpropano, tolueno, o-, m-, p-xile no, tris-tolilmetano, etilenglicolbisfenilcarboxilato, tri-arilfosfato, poliéteres, poliésteres, polihidantoinas, poli-acetales, poliúreas, poliuretanos, poliimidás y poliamidas. Pueden estar mono- ó poli-sustituidos, por ejemplo, por grupos

15. alquilo, halógeno, nitro, alcoxi, aroxi y ciano.

Ejemplos de tales compuestos son:



12 APR 1954

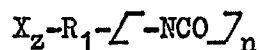




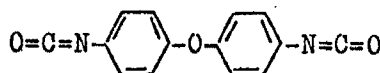
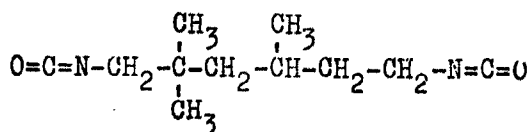
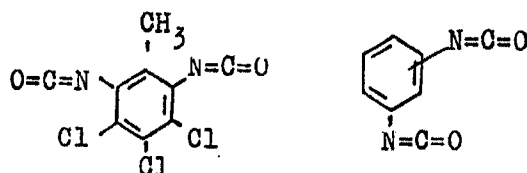
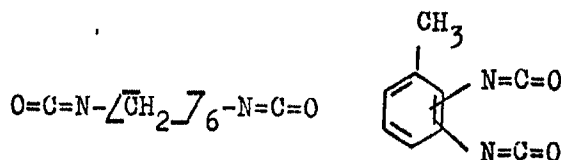
En lugar de los anhídridos carboxílicos se pueden emplear también aquellos compuestos que, por ejemplo, como los ácidos o-dicarboxílicos o sus ésteres de fenilo, en el transcurso de la reacción se pueden transformar en anhídri-  
 5. dos de ácidos. Son preferentemente adecuados el anhídrido trimetílico, el anhídrido piromelítico, y el anhídrido azo-4,4'-bis-ftálico.

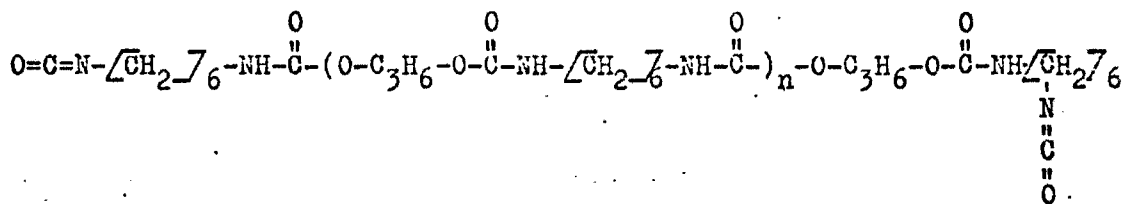
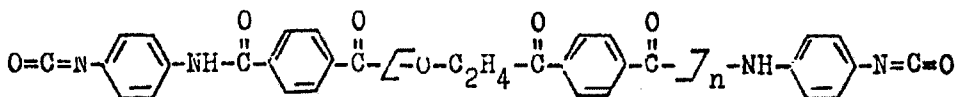
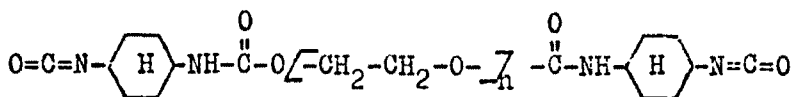
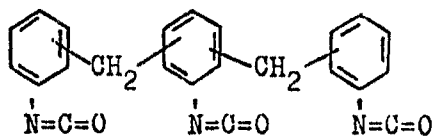
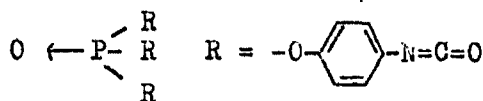
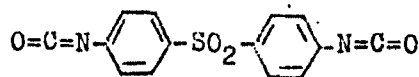
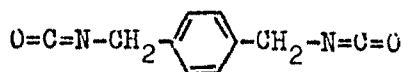
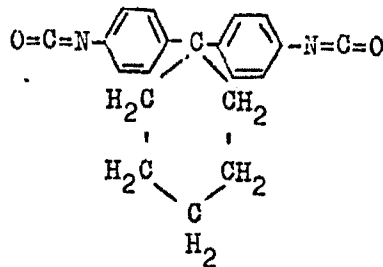
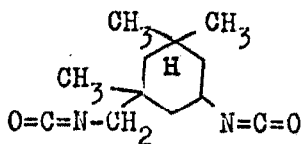
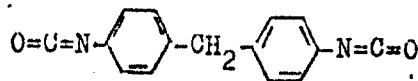
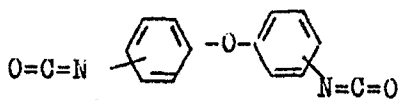
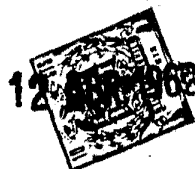
Como isocianatos son adecuados para el procedimiento según la presente invención aquellos de fórmula general:

10.



en la que  $R_1$  significa un radical alifático, aromático o alifático-aromático, en caso dado sustituido y  $n$  significa un número entero de 1 a 3 y  $X$  y  $z$  tienen los significados  
 15. arriba indicados.  $R_1$  tiene preferentemente el significado indicado con preferencia para  $R_4$ . Tales isocianatos son, por





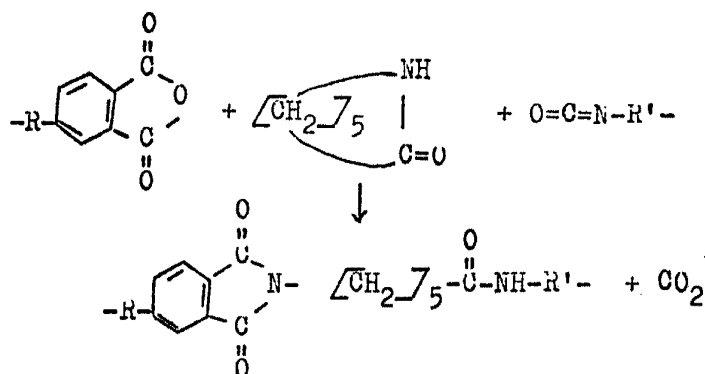


Preferentemente se emplean: el 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4-toluilendiisocianato y hexametilendiisocianato.

En lugar de los isocianatos se pueden emplear también isotiocianatos y compuestos que bajo las condiciones de reacción reaccionen como isocianatos, por ejemplo, los isocianatos enmascarados, tales como los productos de adición de fenoles, ácido hidrocianico y compuestos CH-ácidos, por ejemplo, de ciclohexanona.

5. Son de destacar especialmente también los productos de adición de lactamas, por ejemplo caprolactama, con isocianatos. También se pueden emplear como productos de partida para la reacción según la presente invención los derivados de isocianatos que como las úreas y alquilcarbamatos se pueden reaccionar con anhídridos de ácido cíclicos a imidas y con ácidos carboxílicos a amidas.

10. El procedimiento según la presente invención se explica mediante el siguiente esquema de reacción:





- Si como productos de partida se emplean isocianatos, como mínimo, bisfuncionales y anhídridos de ácido bisfuncionales, entonces se forma el enlace de los monómeros o oligómeros al compuesto de alto peso molecular sólo a través de grupos amida e imida. Pero también se pueden sintetizar los compuestos de alto peso molecular a partir de un componente monofuncional y un bifuncional o a partir de dos componentes monofuncionales, que entonces deben poseer como mínimo otro segundo grupo funcional capaz de condensación o de adición. Así, se obtienen, a partir de 4,4'-difenilmetan-diisocianato, caprolactama y anhídrido trimelítico, poliamida-imidas con una proporción amida-imida variable.
- 5.
- 10.

- Otra posibilidad de sintetizar, a partir de las lactamas, anhídridos de ácido monofuncionales e isocianatos con un segundo grupo funcional capaz de reacción, los compuestos de alto peso molecular, consiste en agregar otras sustancias polifuncionales, por ejemplo, diaminas, poliésteres o poliéteres con grupos terminales ácido, dioles, trioles, amino-alcoholes y ácidos policarboxílicos. Por ejemplo se obtiene, a partir de la lactama del ácido dodecánico, anhídrido trimelítico, toluileno-(2,4)-diisocianato y hexanodiol, la poliamida-imida correspondiente.
- 15.
- 20.

- La reacción según la presente invención se puede realizar en disolventes que bajo las condiciones de reacción no reaccionen con los componentes o formen sólo compuestos de adición sueltos o compuestos que sigan reaccionando.
- 25.

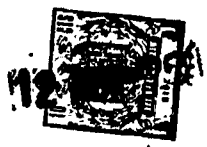
- Disolventes adecuados son: hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, fenoles, ésteres, cetonas, éteres, amidas sustituidas, sulfóxidos y sulfonas, por ejemplo, xileno, o-diclorobenceno, fenol, cresol, acetofenona, acetato de etil
- 30.



lenglicolmonometiléter, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilsulfona y sus mezclas. Preferentemente se emplean cresol y dimetilacetamida.

5. Para la realización del procedimiento según la presente invención se mantienen los componentes de reacción con o sin disolvente durante algunos minutos hasta varias horas a temperaturas de  $-20$  hasta  $+450^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $0$  hasta  $350^{\circ}\text{C}$ . El final de la reacción se demuestra por el cese del desarrollo de gas y por el aumento de viscosidad.
10. A veces es ventajoso realizar la reacción en varias etapas. Así se puede preparar en la primera etapa, un producto de adición o un condensado que entonces, a temperatura más elevada, en caso dado bajo extensión de las cadenas o reticulación, se transforma en la poliamida-imida de alto peso molecular. En algunos casos se recomienda efectuar la
15. reacción bajo un gas protector inerte, tal como nitrógeno o argón.

- Por lo general, es ventajoso seleccionar las proporciones cuantitativas entre los componentes de reacción en
20. forma equivalente a los grupos capaces de reacción, pero, sin embargo, también son posibles muy amplias variaciones de estas proporciones estequiométricas. La reacción según la presente invención se puede acelerar mediante catalizadores adecuados, por ejemplo, mediante fluoruro de boro y sus
25. productos de adición, ácidos minerales, ácidos carboxílicos, cloruro de cinc, cloruro de estannoso, cloruro de férrico, acetato de cobalto, trietilendiamina, óxido de fenil-metilfosfolina, trialquil-fosfina, acetato de potasio, octoato de cinc, diacilatos de dialquilestaño, tetrabutylato de titanio y óxido de plomo. Las lactamas catalizan la reacción
- 30.



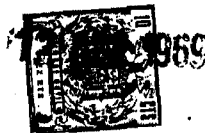
entre los isocianatos y ácidos carboxílicos o anhídridos carboxílicos.

5. Las poliamida-imidas que se obtienen según el procedimiento de la presente invención se destacan por su especial estabilidad a temperaturas elevadas y son por lo general adecuadas para su empleo como materiales sintéticos resistentes al calor, por ejemplo, como lacas, láminas y cuerpos moldeados. Sus propiedades se pueden variar para los distintos fines de empleo mediante modificación de las proporciones estequiométricas, el grado de condensación y mediante la adición de rellenos, pigmentos y componentes de 10. baja y de alta molecularidad, por ejemplo, para la obtención de lacas para alambres mediante mezcla con poliésteres.

15. El cresol empleado en los siguientes ejemplos como disolvente es una mezcla de isómeros, tal y como se obtiene industrialmente.

Ejemplo 1

20. 125 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 96 g de anhídrido trimelítico y 57 g de caprolactama se calientan lentamente a 150°C en 290 g de cresol. Se mantiene a esta temperatura hasta que después de unas 2 horas haya disminuido el desarrollo de CO<sub>2</sub> inicialmente vigoroso, y entonces se aumenta la temperatura en el transcurso de 1 - 2 horas a 200°C. A continuación se sigue agitando aún durante 10 horas a esta 25. temperatura. Se obtiene una solución altamente viscosa del condensado que, aún caliente, se diluye con 290 g de cresol y sobre chapas o placas de cristal se cochura priméramente durante 20 minutos a 200°C y después durante 20 minutos a 300°C para formar películas de laca elásticas y claras de 30. buenas propiedades mecánicas. El espectro infrarrojo muestra



en 1725 y 1778  $\text{cm}^{-1}$  las bandas características para las imi  
das y en 1675  $\text{cm}^{-1}$  la de las amidas.

Ejemplo 2

5. 174 g de toluilen-(2,4)-diisocianato, 113 g de capro-  
lactama y 192 g de anhídrido trimelítico se agitan en 480 g  
de cresol a 190-200°C, hasta que no se desarrolle ningún  
CO<sub>2</sub> más. La solución viscosa se mezcla con 250 g de un po-  
liéster de ácido tereftálico, etilenglicol y glicerina y  
10. 980 g de cresol y a 300°C se cochura a lacas elásticas ma-  
rrón claro.

Ejemplo 3

15. 161 g de anhídrido azo-4,4'-bis-ftálico, 84 g de hexa  
metilendiisocianato y 98 g de lactama del ácido  $\omega$ -amino-do  
decánico se calientan en 680 g de cresol durante unas 8 ho-  
ras, bajo agitación, a 190°C. Al cochurar a 190 y 250°C se  
obtiene una película de laca clara y tenaz.

Ejemplo 4

20. 250 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 192 g de an-  
hídrido trimelítico y 226 g de caprolactama en 670 g de cre-  
sol, se calientan durante 4 horas a 140°C y después se agi-  
ta a 200°C hasta terminar la condensación. El punto final  
se ha alcanzado tan pronto como las partes sólidas precipi-  
tadas en el transcurso de la reacción se hayan redisuelto y  
ya no se observe ningún desarrollo más de gas. La solución  
25. se diluye con 700 g de cresol y a 200 y 250°C se cochura pa-  
ra formar películas de laca claras.

Ejemplo 5

30. 174 g de toluilen-(2,4)-diisocianato, 113 g de capro-  
lactama, 192 g de anhídrido trimelítico y 960 g de cresol,  
se calientan bajo agitación durante 4 horas a 150°C y después,



hasta terminar el desarrollo de gas, a 200°C. Se obtiene una solución clara que se mezcla con 31 g de glicol, 0,4 g de óxido de plomo y 0,8 g de octoato de cinc y a continuación se mantiene aun a 190°C. El cochurado a 200°C y 300°C da unas películas elásticas y claras.

5.

Ejemplo 6

En 300 g de cresol se introducen priméramente 56 g de caprolactama y 12,4 g de etilenglicol y después 125 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 1 hora a 90°C y a continuación se mezcla con 134 g de anhídrido trimelítico, 0,2 g de óxido de plomo y 0,6 g de octoato de cinc. Se calienta léntamente a 150°, se agita durante 4 horas a esta temperatura y la condensación se termina calentando durante unas 10 horas a 200°C. La solución viscosa del éster de la poliamida-imida se cochura a 200 y 300°C a lacas tenaces claras y muestra en el espectro infrarrojo en 1720 y 1775 cm<sup>-1</sup> las bandas características para las imidas y en 1673 cm<sup>-1</sup> la de amida y en 1736 cm<sup>-1</sup> la del éster.

10.

15.

20.

Ejemplo 7

174 g de toluilen-(2,4)-diisocianato, 113 g de caprolactama y 192 g de anhídrido trimelítico en 480 g de cresol se calientan, cada vez hasta terminar el desarrollo de gas, a 150 y 200°C. Se diluye ahora con 100 g de xileno y 450 g de cresol y al cochurar a 190°C y 300°C se obtienen películas de laca marrón oscuro, duras.

25.

Ejemplo 8

125 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 96 g de anhídrido trimelítico y 11,3 g de caprolactama se agitan en 460 g de dimetilacetamida durante 6 horas a 120°C. Se obtie

30.



ne una solución amarillo oscuro, débilmente viscosa, que a 200 y 300°C se cochuran a láminas de alta resistencia a la tracción, gran elasticidad y dureza.

Ejemplo 9

5. 136 g de un isocianato con un contenido en isocianato de un 30,9 % que se obtiene por fosgenación de un producto de condensación de anilina y formaldehído, 96 g de anhídrido trimelítico y 56 g de caprolactama se calientan en 580 g de cresol bajo agitación durante 12 horas a 180°C.
10. Cochurando a 200 y 300°C se obtiene una película de laca dura, clara, cuyo espectro infrarrojo muestra en 1715 y 1775 cm<sup>-1</sup> las bandas características para las imidas y en 1685 cm<sup>-1</sup> las de las amidas.

- 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
20. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 13 de abril de 1968, bajo el número P 17 70 202.2, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
25. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIAMIDA-IMIDAS DE ALTO PESO MOLECULAR, caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª.- Procedimiento para preparar poliamida-imidas de alto peso molecular, que contienen como unidad estructural recurrente una unidad seleccionada del grupo consistente en,

