

REGION TECNICA
ASOCIACION I. F. C.
CLASE C 08
SUBCLASE G

P.- 42.154

Pos. GW 1421

360770

Memoria descriptiva



1969
7 AGO. 1969

para solicitar Patente de Invención en España **por 20 años**

a nombre de GLANZSTOFF AG

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld,
República Federal Alemana.

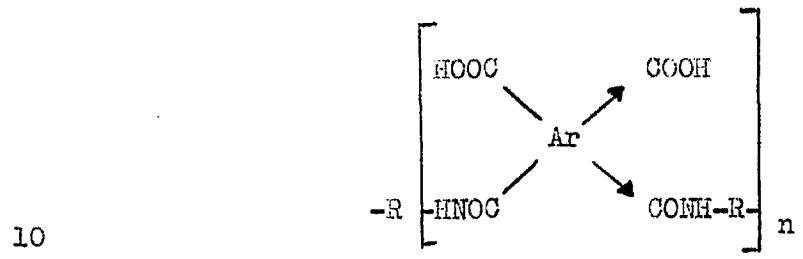
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIACIDOS
ACETILAMIDRAZON CARBOXILICOS" (Clase Internacional C08g)

1.8.1969

**POOR
QUALITY**



En la preparación de poliimidas, estables a alta temperatura, a partir de dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos aromáticos y diaminas, se pasará como etapa intermedia por un ácido amídico polimérico de la siguiente fórmula general:



Mientras que las poliimidas, según es conocido, son productos insolubles e infusibles, los ácidos poliamídicos antes mostrados pueden ser configurados a partir de disolventes apropiados. El cierre de ciclo para formar la poliimida se puede llevar a cabo a continuación calentando el cuerpo configurado.

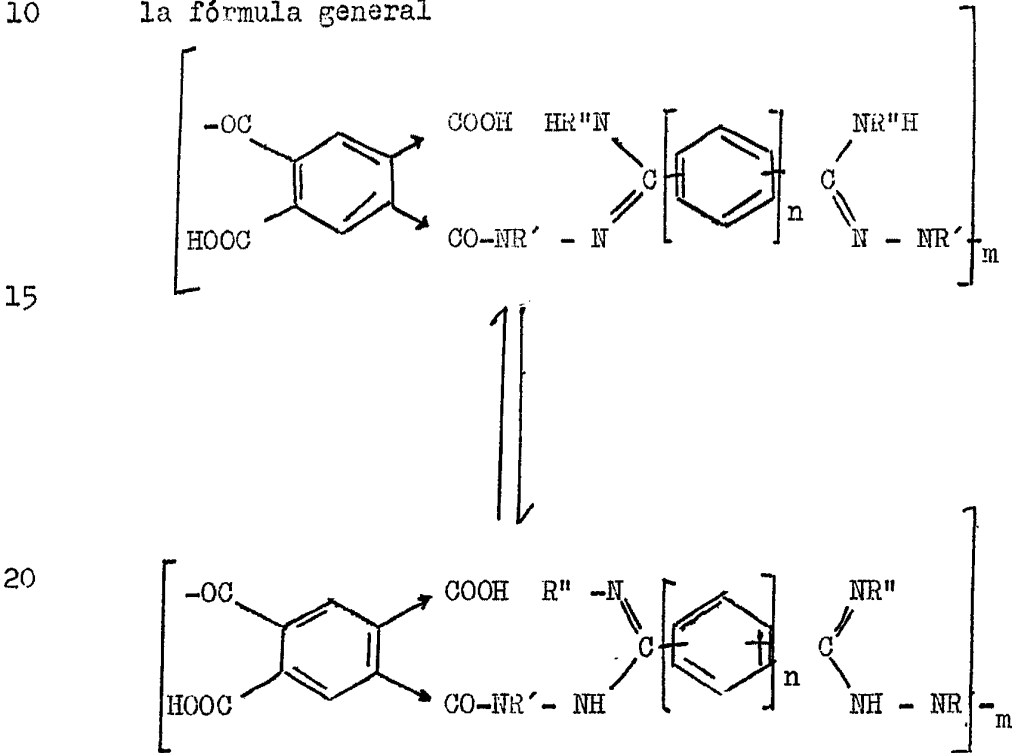
Otro grupo de polímeros estables a alta temperatura es producido por reacción de dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos aromáticos, especialmente dianhídrido de ácido piromelítico, con tetraminas aromáticas. La mayor parte de estos compuestos, conocidos como pirronas o poliimidazopirrolonas, es todavía infusible a temperaturas de 350°C, pero es soluble en disolventes orgánicos muy polares. Productos con pesos moleculares mayores, sin embargo, pueden ser disueltos prácticamente solo en ácido sulfúrico concentrado, lo cual dificulta extraordinariamente la configuración de los polímeros.

Mientras que, tal como se ha explicado ante-



riormente, es conocido configurar los precursores de poliimida, por ejemplo los correspondientes ácidos poli-
 amídicos, a partir de soluciones, dichos procedimientos no han podido ser llevados a cabo hasta ahora para
 5 la producción de cuerpos configurados a partir de pirro-
 nas.

El objeto del invento son nuevos poliácidos acilamidrazoncarboxílicos, susceptibles de ser configura-
 dos a partir de soluciones, con unidades recurrentes de
 10 la fórmula general



en la que \longrightarrow significa isomería, n puede ser
 25 igual a 0 ò 1, y R' y R'' son hidrógeno, un radical metilo
 o fenilo, así como un procedimiento para la prepara-
 ción de los polímeros, el cual está caracterizado por-
 que se hacen reaccionar dianhídrido de ácido piromelí-
 30 tico con bisamidrazona de ácido oxálico, de ácido teref-



7 A

tálico o de ácido isoftálico, o sus derivados metílicos o fenílicos, en una proporción molar de 1:0,9 a 0,9:1, preferiblemente de 1:0,97 a 0,97:1, en un disolvente orgánico muy polar a temperaturas entre 0 y 70°C, preferiblemente entre 15 y 50°C.

5

Los poliácidos acilamidrazoncarboxílicos susceptibles de ser preparados de acuerdo con el procedimiento del invento pueden obtenerse con buen rendimiento y con un peso molecular relativamente alto. No obstante, tanto los disolventes como las cantidades aplicadas de los participantes en la reacción tienen una influencia sobre la longitud de cadena. Se logran resultados especialmente favorables si se emplea sulfóxido de dimetilo en calidad de disolvente. Además son muy apropiadas, sin embargo, también dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y triamida de ácido hexametilfosfórico. Eventualmente, se puede trabajar también con adición de una sal, tal como LiCl, LiBr, NaSCN, KSCN, LiSCN, ZnCl₂ o NH₄Cl. Tanto las sustancias de partida como los disolventes han de ser bien purificados antes de su utilización.

10

15

20

25

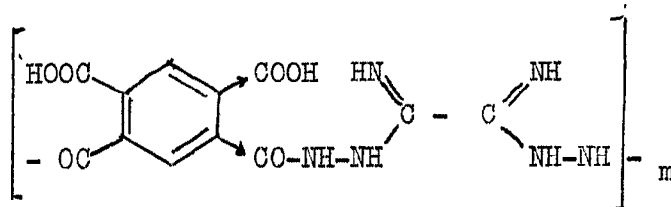
30

Las soluciones de los poliácidos acilamidrazoncarboxílicos resultantes en la reacción pueden ser colocadas directamente para formar láminas flexibles amarillentas transparentes, cuyo secado tiene lugar preferiblemente a temperaturas de 40 a 50°C. En el caso de un calentamiento ulterior, los poliácidos acilamidrazoncarboxílicos de acuerdo con el invento forman, bajo ciclo-deshidratación, cadenas poliméricas lineales a base de anillos condensados.



A partir de un trabajo de W. Ried y R.

Giesse "Uber einfache und gemischte thermostabile Poly-
triazole", es conocida la reacción de ácido piromelítico
con oxamidrazona. En la reacción, que se lleva a cabo
5 en piridina hirviente, resulta un polvo pardo, que es
soluble en dimetilformamida caliente y en lejía de sosa
2 N. De acuerdo con el análisis, debe tratarse de un po-
liaducto con forma de cadena. Este producto no es idénti-
co al compuesto de acuerdo con el invento de la fórmu-
10 la



15 Se comprobó que el espectro de infrarrojos del producto
de reacción preparado de acuerdo con Ried y Giesse mues-
tra una banda doble intensa a 1340 y 1360 cm^{-1} , mien-
tras que en el caso del compuesto de acuerdo con el in-
vento faltan en el espectro de infrarrojos bandas de
20 amida detectables a 1650 y 1540 cm^{-1} , así como la os-
cilación gamma-OH del grupo COOH a 900-950 cm^{-1} y la os-
cilación OH en el margen de 2500 a 3000 cm^{-1} .

El procedimiento para la preparación de los
poliácidos acilamidrazoncarboxílicos de acuerdo con el
25 invento es explicado con detalle mediante ejemplos.

1.- A una solución de 1,17 g (= 10,1 mili-
moles) de bisamidrazona de ácido oxálico muy purifica-
da en 25 ml de sulfóxido de dimetilo recientemente des-
30 tilado se incorporan, bajo intensa agitación, en atmós-

7 AGO



fera de nitrógeno, con exclusión de humedad, 2,18 g
(=10 milimoles) de dianhídrido de ácido piromelítico sólido, el cual había sido purificado por sublimación sobre gel de sílice en alto vacío. Por enfriamiento, se mantiene la temperatura durante la reacción a aproximadamente 20°C. La viscosidad de la solución aumenta lentamente. Después de casi una hora, manteniendo las condiciones de reacción, se obtiene poliácido piromelito-oxamidrazoncarboxílico con una viscosidad (N inh) de 1,36. La viscosidad fue determinada por medición de una solución de 0,5 g de polímero en 100 ml de sulfóxido de dimetilo a 20°C.

En el espectro de infrarrojos de una lámina producida a partir de la solución y secada a 50°C, se puede reconocer claramente una oscilación gamma-OH a 940 cm^{-1} , y una banda atribuible a la oscilación OH del grupo COOH a 2500 cm^{-1} . Además están presentes bandas de amida a 1650 y 1540 cm^{-1} .

2.- Se trabaja de acuerdo con los datos del ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizan bisamidrazona de ácido oxálico y dianhídrido de ácido piromelítico en la proporción molar de 1:1. El correspondiente polímero tiene entonces una viscosidad inherente de 1,1.

3.- Se repite el ejemplo 1, utilizando un exceso molar de 1% de dianhídrido de ácido piromelítico, y se obtiene un polímero con una viscosidad inherente de 0,62.



4.- A una solución de 0,97 g (=5,05 milimoles) de bisamidrazona de ácido tereftálico pura en 25 ml de sulfóxido de dimetilo se añaden bajo agitación y en atmósfera de N₂, 1,09 g (=5 milimoles) de dianhídrido de ácido piromelítico sólido puro, y se hace reaccionar durante 15 minutos a 50°C. El poliácido piromelítotereftalbisamidrazoncarboxílico resultante muestra una viscosidad inherente de 0,66.

5.- De acuerdo con el ejemplo 4 se hacen reaccionar 0,97 g (=5,05 milimoles) de bisamidrazona de ácido isoftálico en 25 ml de sulfóxido de dimetilo con 1,09 g (=5 milimoles) de dianhídrido de ácido piromelítico. El poliácido piromelito-isoftalbisamidrazoncarboxílico muestra una viscosidad inherente de 0,24.

6.- A una solución de 1,44 g (= 10 milimoles) de N¹,N^{1'}-dimetil-oxalbisamidrazona en 20 ml de sulfóxido de dimetilo se añaden, a 20°C bajo enfriamiento y agitación, así como en atmósfera de nitrógeno, 2,20 g (=10,1 milimoles) de dianhídrido de ácido piromelítico, y se hace reaccionar completamente durante 1 hora a 20°C bajo agitación. La viscosidad del poliácido piromelito-dimetiloxalbisamidrazoncarboxílico es de 0,46.

7.- De acuerdo con el ejemplo 6, se hacen reaccionar a 20°C 1,34 g (=5 milimoles) de N³,N^{3'}-difetil-oxalbisamidrazona en 20 ml de sulfóxido de dimetilo, con 1,1 g (= 5,05 milimoles) de dianhídrido de ácido piromelítico. Se obtiene el poliácido piromelitodifeniloxalbisamidrazoncarboxílico con una viscosidad inherente



de 0,62.

Todos los polímeros descritos en los ejemplos 2 a 7 muestran en el espectro de infrarrojos las bandas enumeradas en el ejemplo 1.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 27 de Julio de 1968, bajo el número P 17 95 011.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

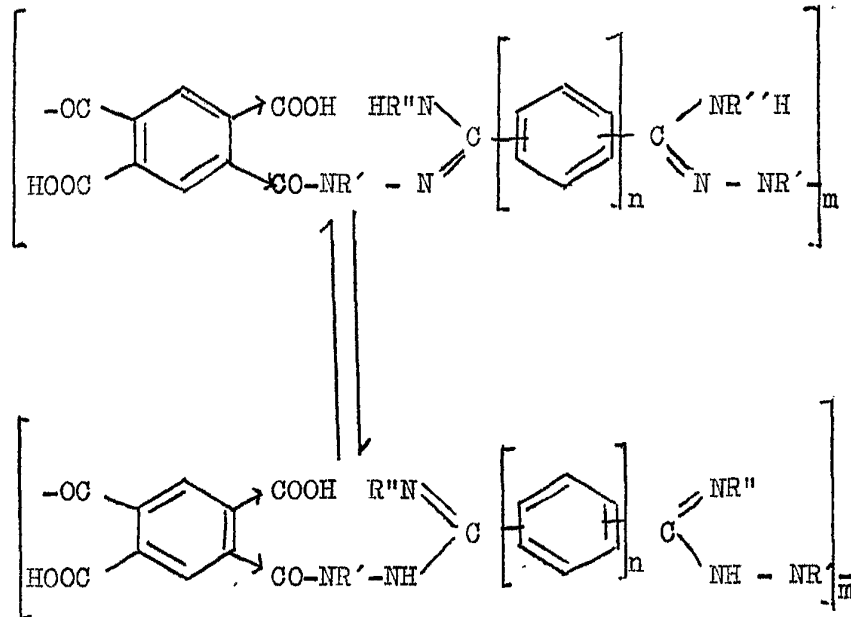
15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por veinte años son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de poliácidos acilamidrazon carboxílicos con unidades recurrentes de la fórmula

1.8.1969



en la que \longleftrightarrow significa isomería, n puede ser 0 ó 1, y R' y R'' son hidrógeno, un radical metilo o fenilo, caracterizado porque se hace reaccionar dianhídrido de ácido piromelítico con bisamidrazona de ácido oxálico, de ácido tereftálico o de ácido isoftálico, o con sus derivados metílicos o fenílicos, en una proporción molar de 1:0,9 a 0,9:1, preferiblemente de 1:0,97 a 0,97:1 en un disolvente orgánico muy polar, a temperaturas entre 0 y 70°C, preferiblemente entre 15 y 50°C.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en



sulfóxido de dimetilo.

3.- Procedimiento para la preparación de
poliácidos acilamidrazon carboxílicos.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de diez hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1.8.1969

P.A.

Alberto de Euzkadi
res. Bazar

1.8.1969

- 10 -

SAP/