

407117

Int. Cl.: C07C



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en calle Serrano, 150 Madrid. (Inventores: D. Francisco Javier de Abajo, D. José Fontán y D. Santiago Gonzalez Babé), por un "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BIS-TRIMELITESTERIMIDAS", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de diimidias simétricas conteniendo uniones éster, a partir de derivados del anhídrido trimelítico y diferentes glicoles.

5

Ha sido descrita en anteriores patentes la preparación de dianhidridos (U.S. Pat. 3183248), que han sido utilizados como productos básicos para la fabricación de poliésteres-imidas y poliamidas-imidas. Estos dianhidridos,



al reaccionar con diaminas alifáticas ó aromáticas dan lugar a resinas de elevada estabilidad térmica que pueden ser aplicadas en disolución de disolventes polares como recubrimientos aislantes en la industria eléctrica.

10 En general, el proceso de obtención de estas resinas está dividido en dos fases, produciéndose en la primera, por reacción de los dianhidridos con diaminas la formación de ácidos poliámicos de ciclo abierto que en una segunda etapa por un tratamiento térmico enérgico, dan lugar a través de
15 una reacción intramolecular al cierre del ciclo, por reacción del ácido libre con el hidrógeno amídico, reacción que tiene lugar con desprendimiento de una molécula de agua.

 En esta segunda fase como consecuencia de las enérgicas condiciones de la reacción se originan una serie de reacciones secundarias, tales como entrecruzamiento, descarboxilación, hidrólisis, etc., que producen una disminución sustancial en las propiedades de los productos finales.

20 Con el fin de evitar estos inconvenientes que se producen en la fase del cierre del ciclo durante el proceso de fabricación de resinas de poliéster-imida y poliamida-imidas a partir de dianhidridos, hemos pensado en la utilización de pseudooligómeros con el ciclo imida preformado del tipo diimidas en sustitución de los dianhidridos antes mencionados para la obtención de estos productos.

30 En anteriores experiencias se ha comprobado la viabilidad de la reacción entre diimidas y diaminas, siendo posible por lo tanto la obtención de poliésteres-imida a partir de diimidas-ester si se las hace reaccionar con diferentes diaminas en determinadas condiciones. De esta manera tiene
35 lugar una reacción entre estos compuestos sin desprendimiento de agua evitándose con ello los procesos secundarios antes citados y por lo tanto la disminución de las propiedades de los productos finales. Con la utilización de estos compuestos del tipo diimida será posible la obtención de
40 poliésteres-imida, solubles en disolventes polares, utiliza



dos para la fabricación de recubrimientos y materiales ais-
lantes para la industria eléctrica que posean buenas pro-
piedades térmicas.

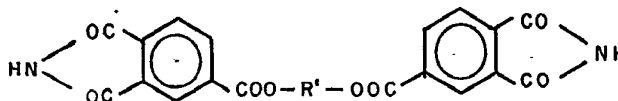
45

Otro posible campo de aplicación de estos compuestos,
objeto de esta patente, es su utilización como agentes en-
tre cruzantes de resinas epoxídicas. La reacción entre las
imidas no sustituidas y el grupo epoxi, es posible por el
carácter ácido del hidrógeno imídico y en el proceso de
adición resulta una imida sustituida con la aparición de
grupos hidroxilo libres, que confieren acusadas propieda-
des de adhesividad al producto final a la vez que se produ-
ce el entrecruzamiento y la formación de un producto inso-
luble e infusible.

50

55

De acuerdo con el proceso de obtención y la naturale-
za química de los productos de partida estas diimidas tie-
nen una estructura química que responde a la siguiente for-
ma:

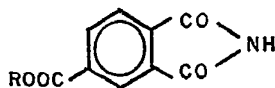


60

El producto básico de partida es el anhídrido trimelí-
tico (anhídrido del ácido 1.2.4 benceno tricarbóxico), a
partir del cual, por reacción con amoniaco, se obtiene la
imida correspondiente, trimelitimida, sólido de punto de
fusión 265°C perfectamente soluble en cualquier disolvente
orgánico.

65

Por reacción de este compuesto con metanol ó etanol,
mediante un proceso directo de esterificación, se obtiene
de manera sencilla el correspondiente éster de fórmula ge-
neral,



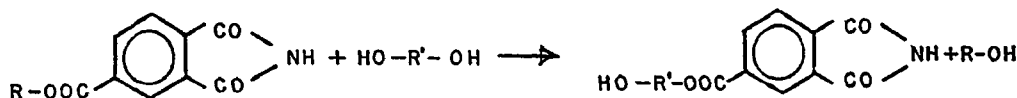


70

En la fórmula (I) el resto R' depende del tipo de dialcohol utilizado en la síntesis y pueden ser productos alifáticos o heterocíclicos.

75

El procedimiento para la obtención de estos productos requiere la utilización en la primera fase (transesterificación) de un notable exceso de glicol para asegurar un rápido y completo desplazamiento de los grupos alcoxi en beneficio de los grupos glicólicos.



80

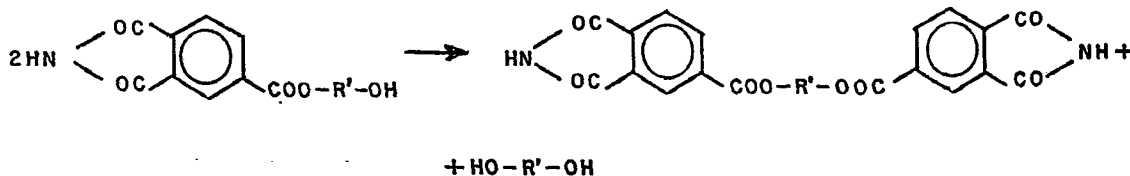
Es recomendable el empleo de catalizadores de transesterificación para facilitar y acelerar esta primera fase, en la cual la temperatura ha de ser moderadamente alta, del orden de 150-200°C, y ha de asegurarse el paso de una corriente de nitrógeno, que ha de barrer la superficie de la masa de la reacción en el caso de que la agitación sea mecánica ó puede borbotear a través de la masa fundida en el caso de que la reacción se lleve a cabo en un tubo no equipado con agitador. Como catalizadores en esta fase de la reacción se pueden utilizar, carbonato cálcico, carbonato magnésico, metanoato y etanoato sódico, óxido de calcio, plomo ó magnesio, hidruro sódico, hidruro cálcico y butóxido de titanio y magnesio.

85

90

La segunda fase de este proceso (alcoholisis) es de condensación de las unidades de la imida-trimelitato de glicol que se han formado en la primera etapa, requiriéndose condiciones más enérgicas, sobre todo al final del proceso, cuando es preciso eliminar a altas temperaturas y presión reducida los últimos restos de glicol que se forman durante la reacción.

95



407117



También en este caso es recomendable el uso de catalizadores específicos que aceleren la reacción, pudiéndose utilizar como tales, ácidos p-toluen-sulfónico, pentafluoruro de antimonio, óxido de antimonio, trifenilfosfito y fosfito de dibutilo.

100

En este procedimiento los ésteres de la trimelitimida utilizados han sido el metílico y etílico. De los glicoles que se pueden emplear, los que mejores resultados ofrecen son los dialcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ en que $n=2,3,4,5,6$ y 10, 1,3 butano-diol, 1.2-propilenglicol, glicoles éter como dietilenglicol ó trietilenglicol y otros.

105

DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

En un reactor provisto de agitador mecánico, termómetro, entrada de gases y salida conectada a un condensador, se mezclan en proporción molar de 2:1 a 6:1 ester metílico o etílico de trimelitimida y un glicol, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, 1,3-butano diol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol 1,10-decametilenglicol u otros glicoles similares, calentándose la mezcla hasta que funde toda la masa y manteniendo la reacción con agitación, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura 140-190°C durante el tiempo necesario para que a la salida del condensador se recoja todo el alcohol que teóricamente debe desprenderse en el proceso. A continuación se eleva la temperatura progresivamente manteniéndola entre 200-260°C al mismo tiempo que se aplica al sistema un vacío de 0,1-20mm. de Hg. hasta que se elimina todo el exceso de glicol que se va produciendo en el proceso de alcoholisis.

110

115

120

Mediante este procedimiento se obtiene un producto sólido a temperatura ambiente que se purifica mediante recristalización de disolventes orgánicos polares.

125

En algunos casos la agitación mecánica se sustituye por el borboteo de un gas inerte a través de la masa fundida.

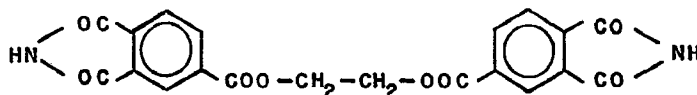


130 En este procedimiento se utilizan catalizadores tales
como carbonato cálcico, carbonato magnésico, metanoato sódico,
135 etanoato sódico, óxido de calcio, óxido de plomo, óxido de magnesio, hidruro sódico, hidruro cálcico, butóxido de titanio, butóxido de magnesio, ácido p-toluensulfónico, pentafluoruro de antimonio, óxido de antimonio, acetato de plomo o mezclas de ellos, y se adicionan en la proporción 0,1-5% en peso respecto a las sustancias reaccionantes.

140 Con el fin de dar una descripción mas detallada de este procedimiento y para que pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, damos a continuación un ejemplo con fines únicamente ilustrativos.

EJEMPLO

205 grs. (1 mol) de metil-trimelitimida y 124 grs. (2 mol) de etilenglicol se mezclan con 4 grs. de óxido de plomo en un reactor cilíndrico de un litro. El reactor está provisto
145 de un borboteador para el paso de nitrógeno, termómetro y tubo de salida de gases conectado a un condensador. Al comienzo de la reacción se hace pasar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla y se calienta mediante un baño de aceite hasta 160-200°C, durante tres horas en el transcurso de las cuales destila prácticamente la cantidad teórica de metanol. A continuación se aplica vacío en la salida
150 del condensador y se eleva la temperatura a 220-250°C con el fin de extraer el exceso de glicol producido durante la reacción. Cuando la masa se solidifica totalmente se dá por terminada la reacción. Se obtienen 170 gr. de un producto
155 que funde a 329°C y cuya estructura química responde a la fórmula:





El producto recristalizado muestra el siguiente análisis elemental:

160 C,58,64%; H,3.00%; N,6,72%. El teórico calculado para la fórmula propuesta es: C,58,82; H,2,94%; N,6,86%.

REIVINDICACIONES

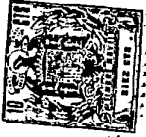
Se reivindica como de la nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

165 1) "Procedimiento para la obtención de bis-trimelites terimidas" caracterizado porque se coloca en un reactor provisto de agitador mecánico, termómetro, entrada de gases y salida conectada a un condensador, se mezclan en proporción molar de 2:1 a 6:1 ester metílico o etílico de trimelitimida y
170 un glicol, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol 1,10-decametilenglicol y otros glicoles similares, calentándose la mezcla hasta que funde toda la masa y manteniendo la reacción con agitación, en atmósfera de ni
175 trogeno y a temperatura 140-190°C durante el tiempo necesario para que a la salida del condensador se recoja todo el alcohol que teóricamente debe desprenderse en el proceso. A continuación se eleva la temperatura progresivamente manteniéndola entre 200-260°C al mismo tiempo que se aplica al
180 sistema un vacío de 0,1-20mm. de Hg. hasta que se elimina todo el exceso de glicol que se va produciendo en el proceso de alcoholisis.

Mediante este procedimiento se obtiene un producto sólido a temperatura ambiente que se purifica mediante recristalización de disolventes orgánicos polares.
185

En algunos casos la agitación mecánica se sustituye por el borboteo de un gas inerte a través de la masa fundida.

En este procedimiento se utilizan catalizadores tales



407117

190 como carbonato cálcico, carbonato magnésico, metanoato sódico
co, etanoato sódico, óxido de calcio, óxido de plomo, óxido
de magnesio, hidruro sódico, hidruro calcico, butóxido de -
titanio, butóxido de magnesio, ácido p-toluensulfónico, pen
tafluoruro de antimonio, óxido de antimonio, acetato de plo
195 mo, o mezclas de ellos, y se adicionan en la proporción -
0,1-5% en peso respecto a las sustancias reaccionantes.

2) "Procedimiento para la obtención de bis-trimelites
terimidadas", tal y como se describe en la presente memoria y
reivindicaciones, que consta de ocho páginas escritas por -
200 una sola cara.

Madrid, 29 de Septiembre de 1.972.

Mano T. U. de P. de P.

MA