

407118

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años



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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de diimidias simétricas conteniendo uniones éster o amida, a partir de derivados del anhídrido trimelítico y distintos dialcoholes y diaminas acetiladas.

5 Ha sido descrita en anteriores patentes la preparación de dianhidridos conteniendo uniones ester y amida para la fabricación de poliesteres-imidas y poliamidas-imidas (Pat. U.S.A. 3183248, Pat. U.S.A. — 3407176). Estos compuestos, al reaccionar con diaminas alifáticas y

407118



10 aromáticas pueden dar lugar a resinas de alta estabilidad térmica que pueden ser aplicadas en disolución de disolventes polares como recubrimientos aislantes en la industria eléctrica.

15 Puesto que hemos comprobado la posibilidad de obtener poliimidadas a partir de productos monoméricos con el grupo imida preformado, se piensa que las diimidadas objeto de esta patente puedan ser útiles para la obtención de copolímeros éster-imida y amida-imida, si se las hace reaccionar con distintas diaminas en las condiciones adecuadas, y que además los productos finales poliméricos que se obtengan serán solubles en disolventes orgánicos polares y se podrán formular resinas para la fabricación de recubrimientos y materiales aislantes con buenas propiedades térmicas. Por otra parte, el hecho de poseer el grupo imida ya formado es una ventaja a la hora de la obtención de la estructura polimérica, pues en los procedimientos que utilizan dianhidridos y diaminas como productos de partida, siempre es preciso llevar a cabo la operación en dos etapas; en la primera se forma un poliácido amídico y en la segunda, mediante tratamiento térmico, se produce una ciclación intramolecular con desprendimiento de agua y formación de las agrupaciones imida. Este agua que se desprende a elevada temperatura es a veces responsable de reacciones secundarias degradativas que dan lugar a una disminución sustancial de las propiedades. Es por ello que se ha pensado en la utilidad de estos productos, cuyo procedimiento de obtención patentamos, para la preparación de resinas poliimídicas solubles y más fácilmente obtenibles puesto que el procedimiento sería en una sola etapa al partir de monómeros con el ciclo imida preformado.

20

25

30

35 Otro posible campo de aplicación de estos materiales es la utilización como agentes entrecruzantes 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

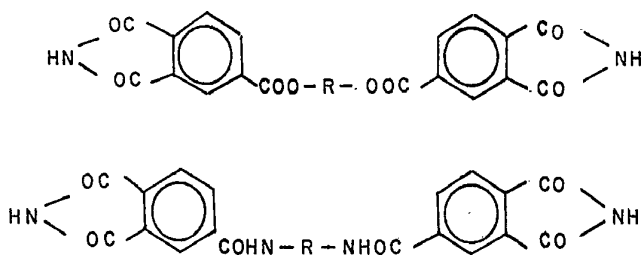
407118



40 imida sustituida con la aparición de grupos -OH libres que confieren acusadas propiedades de adhesividad al producto a la vez que se produce el entrecruzamiento y la formación de un producto insoluble e infusible.

De acuerdo con la naturaleza de los productos de partida, estas diimidias tienen estructura química que responde a las siguientes fórmulas:

45



50

El producto básico de partida es el anhídrido trimelítico (anhídrido del ácido 1,2,4 benceno tricarbóxico), a partir del cual, por reacción con amoníaco, se obtiene la imida correspondiente, trimelitimida, sólido de punto de fusión 265° C , perfectamente soluble en cualquier disolvente orgánico polar.

55

En este procedimiento de obtención de bis-trimelitimidas la reacción básica es una acidólisis que se produce entre la trimelitimida y los derivados diacetilados de bisfenoles y diaminas aromáticas.

60

Entre los bisfenoles que se emplean, según este procedimiento están: hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno), resorcina (1,3-dihidroxibenceno), pirocatequina (1,2-dihidroxibenceno), bisfenol-A, bisfenol-F, bis-(p-hidroxifenil) metano, bis-(p-hidroxifenil)éter, bis-(p-hidroxifenil) sulfona y otros. Se emplean igualmente los derivados acetilados de diaminas aromáticas como p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, benzidina,



65

4,4' -diaminodifeniléter, 4,4' -diamino-difenil metano, 4,4' - diamino difenil sulfona, 1,5 -diamino naftaleno, 2,2-bis(p-aminofenil) propano y otras.

70

Esta reacción se lleva a cabo en disolución con un disolvente orgánico apropiado. Hay que tener en cuenta, que el proceso de acido lisis, se lleva a cabo a temperatura elevada en ausencia de catalizado res, por lo que el disolvente empleado ha de tener un punto de ebulli ción suficientemente alto, como m-p-y orto cresol, o mezcla de estos isómeros, óxido de difenilo, N-metilpirrolidona, difenilos clorados, etc. Por otra parte y con el fin de evitar reacciones secundarias, que pueden disminuir el rendimiento de la operación, se deben emplear reactivos muy bien purificados y llevar a cabo el proceso, bajo una corriente de nitro geno, que al mismo tiempo que mantenga una atmósfera inerte sobre la ma sa en reacción, facilite la separación de productos secundarios.

75

80

El empleo de catalizadores es recomendable, siempre que sean fácil mente eliminables del producto final, y con este fin, se pueden utilizar los catalizadores comunes en este tipo de reacciones: ácido para-toluen sulfónico, pentafluoruro de antimonio, acetato cálcico o trifenilfosfito.

#### Descripción del procedimiento

85

En un reactor, provisto de agitador mecánico, termómetro, entrada de gas y salida conectada a un condensador, se mezclan cantidades este- quiométricas de trimelitimida y derivados acetilados de bisfenoles o diaminas aromáticas, tales como hidroquinona, resorcina, bisfenol - A, bisfenol -F, bis (p - hidroxifenil)- metano, bis - (p - hidroxifenil) - - eter, bis - (hidroxifenil) sulfona, p,p' dihidroxidifenilo, m - fenil endiamina, p - feniléndiamina, bencidina, 4,4' diaminodifeniléter, 4,4' - - diamino difenilmetano, 4,4' diaminodifensulfona, 2,2 - bis (p - amino

90

407118



fenil) propano y 1,5 - diaminonaftaleno.

95 A esta mezcla se le añade un disolvente polar de alto punto de ebullición, tales como difenileter, difenilsulfuro, N - metilpirroli dona o derivados clorados de bisfenilo y se somete a una temperatura comprendida entre 150° y 270° C , a la vez que se procede a su agi tación y se pasa cuando así convenga, una corriente de nitrógeno u otro gas inerte.

La reacción se mantiene en estas condiciones hasta la total eliminación a través del condensador, del ácido acético.

100 En el reactor queda un precipitado en el seno del disolvente, que se separa por filtración y que constituye el producto cuyo proce dimiento de obtención hemos descrito.

105 Con objeto de mejorar el rendimiento, el filtrado se vierte so bre un precipitante adecuado, tales como eter sulfúrico, eter de pe- tróleo, metanol, n-hexano y otros similares.

El producto procedente del filtrado, junto con el obtenido por precipitación se purifica, mediante cristalizaciones de disolventes orgánicos polares o mezcla de ellos.

110 Como catalizadores se emplean ácido p - toluensulfónico, fosfi to de tributilo, acetato cálcico, pentafluoruro de antimonio o trife nil fosfito .

115 Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimien to y para que pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, daremos a continuación dos ejemplos con fines únicamente - ilustrativos:

#### Ejemplo 1

En un reactor de 5 l. provisto de agitador mecánico central,

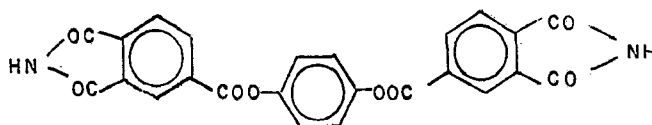


120

termómetro, entrada de gas, y salida conectada a un condensador se mezclan 91 gr. (1 mol) de trimelitimida, 97 gr. (0,5 mol) de hidroquinona diacetato y 3 l. de difenil éter. Se agita la mezcla y se deja pasar una débil corriente de nitrógeno al mismo tiempo que se calienta hasta 200-250° , manteniéndose la reacción en estas condiciones durante cinco horas. En este tiempo se recoge a la salida del condensador la cantidad teórica de ácido acético. Durante el proceso se ha ido formando un precipitado que, después de enfriarse filtra y lava con benceno, metanol y éter sulfúrico. Se obtienen 215 gr. de producto seco que funde a 389° C (DSC) para el cual se propone la fórmula:

125

130



El análisis elemental que muestra el producto obtenido es el siguiente: C, 63,23%; H, 3,01%; N, 5,86%. El análisis teórico es: C, 63,15% ; H, 2,63% N, 6,14% .

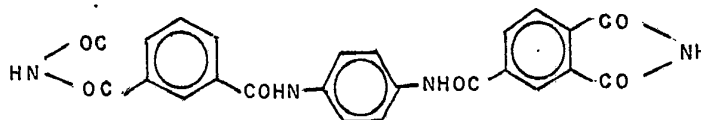
135

Ejemplo 2.

140

En un reactor idéntico al del ejemplo anterior se mezclan -- 95,5 grs. (0,5 mol) de trimelitimida y 48,5 gr. (0,25 mol) de p-fenilendiamina diacetato con 3 l. de difeniléter. Bajo una débil corriente de nitrógeno y con agitación se mantiene la reacción durante cuatro-cinco horas a 200-250° C . Al final resulta un precipitado amarillo que se filtra y lava con benceno, metanol y éter sulfúrico. Se obtienen 96,5 gr. de producto seco que tiene un punto de fusión (DSC) de 410° C . La estructura química que corresponde a este producto es:

145





A esta fórmula corresponde el siguiente análisis elemental teórico: C, 63,43%; H, 3,08%; N, 12,33%. El producto obtenido presenta el siguiente análisis elemental: C, 63,14%; H, 3,38%; N, 12,48%.

150

REIVINDICACIONES

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

155

1) "Un procedimiento para la obtención de bis-trimelitimidias aromáticas", caracterizado porque en un reactor provisto de agitador mecánico, termómetro, entrada de gas y salida conectada a un condensador, se mezclan cantidades estequiométricas de trimelitimida y derivados acetilados de bisfenoles o diaminas aromáticas, tales como hidroquinona, resorcina, bisfenol - A, bisfenol -F, bis (p- hidroxifenil) - metano, bis - (p - hidroxifenil) - eter, bis - (hidroxifenil) - sulfona , p,p' - dihidroxidifenilo, m - fenilendiamina, p - fenilendiamina, ben

160

cidina, 4,4' diaminodifeniléter, 4,4' - diamino difenilmetano, 4,4' diaminodifenilsulfona, 2,2 - bis (p - aminofenil) propano y 1,5 - diamino naftaleno.

165

A esta mezcla se le añade un disolvente polar de alto punto de ebullición, tales como difeniléter, difenilsulfuro, N - metilpirrolidona o derivados clorados de bisfenilo y se somete a una temperatura comprendida entre 150° y 270° C, a la vez que se procede a su agitación y se pasa cuando así convenga, una corriente de nitrógeno u otro gas inerte.

170

La reacción se mantiene en estas condiciones hasta la total eliminación a través del condensador del ácido acético.



En el reactor queda un precipitado en el seno del disolvente, que se separa por filtración y que constituye el producto cuyo procedimiento de obtención hemos descrito.

175

Con objeto de mejorar el rendimiento, el filtrado se vierte sobre un precipitante adecuado, tales como eter sulfúrico, eter de petróleo, metanol, n- hexano y otros similares.

180

El producto procedente del filtrado, junto con el obtenido por precipitación se purifica, mediante cristalizaciones de disolventes orgánicos polares o mezcla de ellos.

Como catalizadores se emplean ácido p - toluensulfónico, fosfito de tributilo, acetato cálcico, pentafluoruro de antimonio o trifenil fosfito.

185

2) "Un procedimiento para la obtención de bis-trimelitimidias aromáticas", tal y como se describe en la presente Memoria y reivindicaciones, que consta de ocho páginas, escritas por una sola cara.

Madrid, 29 de Setiembre de 1.972.

*Luís Treviño*

*[Handwritten signature]*