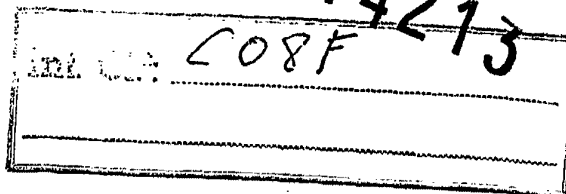




414213

414213



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

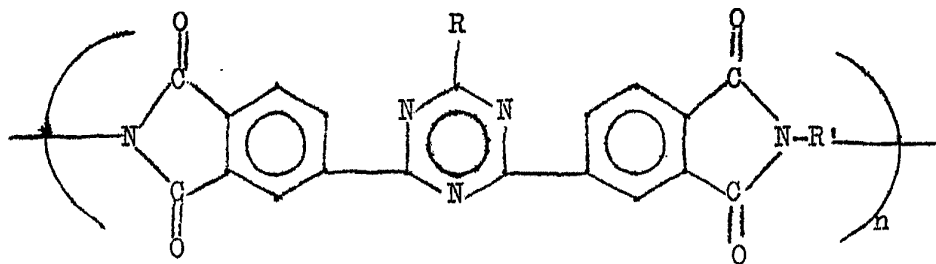
por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS DE S-TRIA-
CINA-IMIDA, a favor de la firma CIBA-GEIGY AG., residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas poliimididas que
se caracterizan por comprender una unidad recurrente que
tiene la fórmula estructural siguiente :

5.



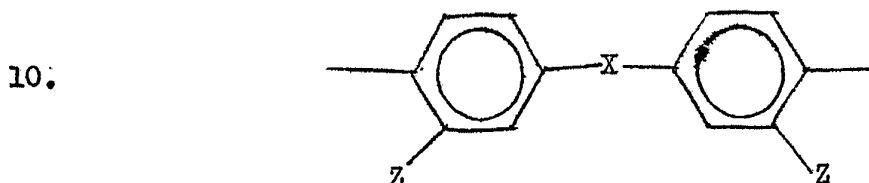
10.

414213



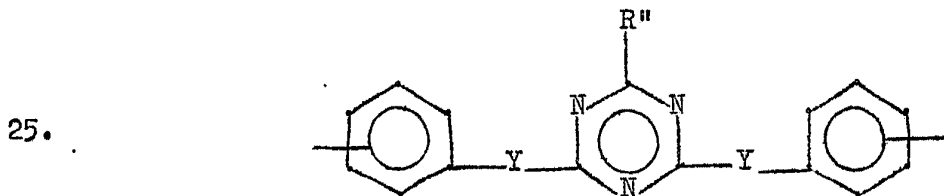
en la que

- R es hidrógeno, un grupo arílico, amínico, carboxílico, heterocíclico nitrogenado o diarilamínico,
5. y
- R' es (a) orto, meta o para fenileno, bifenileno naftileno o antrileno,
- (b) un grupo que tiene la fórmula



en la que

- X es un enlace covalente, oxígeno, azufre o alquileo, como metileno, arileno, especialmente el grupo fenilénico, el grupo sulfonilénico o un grupo dialquílico o diarilsilílico y
15. Z es hidrógeno, alquilo inferior, especialmente metilo, alcoxilo inferior, especialmente metoxilo,
20. arilo, especialmente fenilo o halógeno, especialmente cloro,
- (c) un grupo que tiene la fórmula



en la que

- Y es un enlace covalente o -NH- y

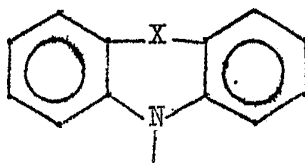


R" es un grupo fenílico o difenilamínico y
n es el número entero 2 o un número superior,
comprendido, de preferencia, entre 4 y 100.

- Más concretamente, el grupo arílico de R puede ser fenilo, naftilo o bifenilo, o un grupo arílico sustituido por el grupo alquílico inferior, halógeno o un grupo alcofílico inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo. Ejemplos ilustrativos de grupos arílicos sustituidos son el
5. clorofenilo, diclorofenilo, bromofenilo, cloronaftilo, metoxifenilo, etoxifenilo, butoxifenilo, toliilo, xililo, etilfenilo, dietilfenilo, butilfenilo y similares. R es, de preferencia, el grupo fenílico o difenilamínico. Por "alquilo inferior", antes referido, se entiende grupos alquílicos de cadena lineal o ramificada con 4 átomos de carbono a lo sumo, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o butilo terciario.
10. 15.

El grupo R puede ser, asimismo, un grupo heterocíclico que contenga un átomo de nitrógeno en el anillo. Ejemplos ilustrativos de dichos grupos heterocíclicos son:

20. (a) Un grupo con la estructura



25.

en la que X tiene el significado antes indicado.

Cuando X es un enlace covalente el grupo resultante será un 9-carbazolilo; cuando X es oxígeno el grupo será un 10-fenoxazinilo y cuando X es azufre el grupo

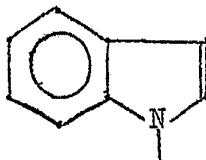


414213

será un 10-fenotiazinilo,

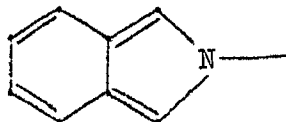
(b) un grupo 1-indolilo que tiene la estructura

5.



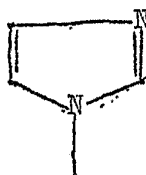
(c) Un grupo 2-isoindolilo que tiene la estructura

10.



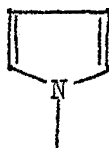
(d) un 1-imidazolilo que tiene la estructura

15.



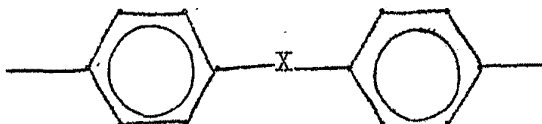
20.

(e) un 1-pirrololilo que tiene la estructura



25.

Ejemplos ilustrativos de R' cuando es el grupo que tiene la fórmula



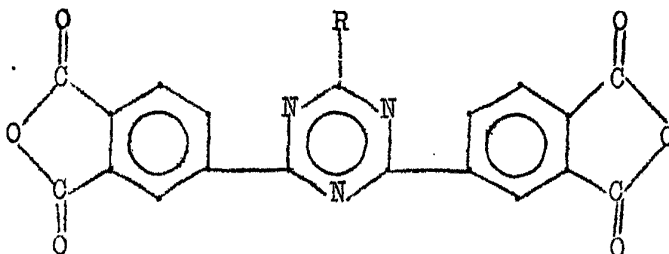
414213



son bifenilo, oxidifenileno, tiodifenileno, sulfonildifenileno y metilendifenileno. Cuando R' contiene una triacina como se representa anteriormente en (c), dicho grupo puede ilustrarse por medio de 4,6-bis(p-fenilen)-s-triacina y 4,6-bis(p-iminofenilen)-s-triacina.

Las poliimidas del presente invento se preparan mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar dianhidridos de s-triacina con diaminas en un medio reaccional orgánico que es un disolvente para uno, por lo menos, de los reactivos, de preferencia bajo condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura inferior a 100°C.

Los dianhidridos de s-triacina que se utilizan para la preparación de estas poliimidas pueden representarse por medio de la estructura siguiente :



donde R tiene el significado indicado antes.

Estos dianhidridos se preparan haciendo reaccionar una dihalotriacina tal como 2-fenil-4,6-di-cloro-s-triacina, con 2 moles de o-xileno en presencia de cloruro de aluminio, lo cual da una bis-(o-dimetilfenil)-s-triacina. Este intermediario se oxida utilizando reactivos de oxidación convencionales tales como el permanganato potásico para obtener los compuestos tetracarboxílicos correspondientes que, mediante calentamiento, proporcionan el dian-

414213



hídrido. La preparación de los compuestos de bis-(o-dimetilfenil)-s-triacina y del dianhídrido se describe con mayor detalle en las solicitudes copendientes depositadas el mismo día que la presente solicitud (Nº de expediente 3-8162/GC 599) y (Nº de expediente 3-8163/GC 600) respectivamente (véase asimismo el ejemplo 15, B y C).

5. Ejemplos ilustrativos de los dianhídridos de s-triacina son :

10. dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

dianhídrido de 2-difenilamino-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

dianhídrido de 2-carboxi-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

15. dianhídrido de 2-p-bifenilil-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

dianhídrido de 2,4-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

20. dianhídrido de 2-amino-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina,

dianhídrido de 2-N-bis(p-difenililamino)-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina.

25. Las aminas que pueden utilizarse en la preparación de las poliimidas de este invento son las diaminas aromáticas en general, incluyendo las diaminas aromáticas carbocíclicas y las diaminas de s-triacina. Ejemplos ilustrativos de dichas diaminas son :

4,4'-metilenbis(o-cloroanilina)

3,3'-diclorobencidina

414213



- 3,3'-sulfonyldianilina
4,4'-diaminobenzofenona
1,5-diaminonaftaleno
bis(4-aminofenil)dietyl-silano
5. bis(4-aminofenil)difenil-silano
óxido de bis(4-aminofenil)etyl-fosfina
N- \int bis(4-aminofenil) \int N-metilamina
N- \int bis(4-aminofenil) \int N-fenilamina
4,4'-metilénbis(2-metilaniлина)
10. 4,4'-metilénbis(2-metoxianilina)
4,4'-metilénbis(2-hidroxianilina)
4,4'-metilénbis(2-metilaniлина)
4,4'-oxibis(2-metoxianilina)
4,4'-oxibis(2-cloroanilina)
15. 4,4'-oxibis(2-hidroxianilina)
4,4'-tiobis(2-metilaniлина)
4,4'-tiobis(2-metoxianilina)
4,4'-tiobis(2-cloroanilina)
4,4'-sulfonilbis(2-metilaniлина)
20. 4,4'-sulfonilbis(2-etoxianilina)
4,4'-sulfonilbis(2-cloroanilina)
4,4'-sulfonilbis(2-hidroxianilina)
3,3'-dimetil-4,4'-diaminobenzofenona
3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminobenzofenona
25. 3,3'-dicloro-4,4'-diaminobenzofenona
4,4'-diaminobifenilo
m-fenilendiamina
p-fenilendiamina
4,4'-metilendianilina

414213



- 4,4'-oxidianilina
- 4,4'-tiodianilina
- 4,4'-sulfonildianilina
- 4,4'-isopropilidendianilina
- 5. 3,3'-dimetilbencidina
- 3,3'-dimetoxibencidina
- 3,3'-dicarboxibencidina
- 2-fenil-4,6-bis[4-(p-aminofentioxi)fenil]-s-triacina
- 10. 2-difenilamino-4,6-bis(m-aminoanilino)-s-triacina
- 2-dimetilamino-4,6-bis(p,p'-aminotiofenoxifenil)-s-triacina
- 2-amino-4,6-bis(p,p'-aminotiofenoxifenil)-s-triacina
- 15. 4,6-bis(m-aminoanilino)-s-triacina
- 2-piperidino-4,6-bis(p,p'-aminotiofenoxifenil)-s-triacina
- 2-anilino-4,6-bis(p,p'-aminotiofenoxifenil)-s-triacina
- 20. 2-fenil-4,6-bis(p,p'-aminotiofenoxifenil)-s-triacina
- 2-fenil-4,6-bis(p-aminofenil)-s-triacina
- 2-fenil-4,6-bis(m-aminofenil)-s-triacina
- 2-difenilamino-4,6-bis(m y p-aminofenil)-s-triacina
- 2-fenil-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]-s-triacina
- 25. 2-fenil-4,6-bis(p-aminobencil)-s-triacina
- 2-fenil-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-fenil-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-anilino-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-(N-metilanelino)-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-



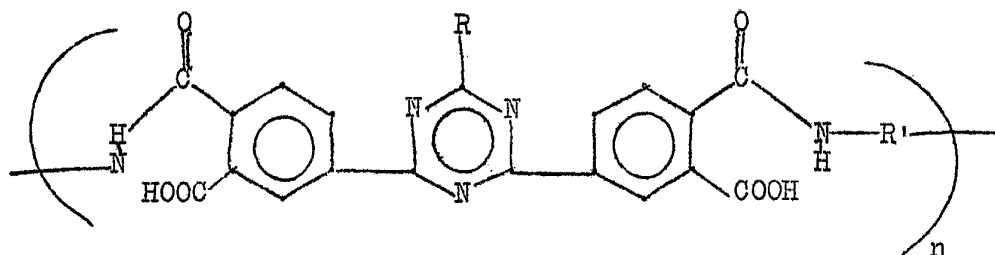
414213

- triacina
- 2-dimetilamino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-dibutilamino-4,6-bis(3'-aminopropilamino)-s-triacina
5. 2-difenilamino-4,6-bis(2'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-difenilamino-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-metil-4,6-bis(8'-aminooctilamino)-s-triacina
- 2-n-octil-4,6-bis(4'-aminobutilamino)-s-triacina
- 2-isopropil-4,6-bis(4'-aminobutilamino)-s-triacina
10. 2-fenil-4,6-bis(2'-metil-4'-aminoanilino)-s-triacina
- cina
- 2-difenilamino-4,6-bis(3'-aminociclohexilamino)-s-triacina
- triacina
- 2-fenil-4,6-bis(aminociclopropilamino)-s-triacina
15. 2-fenil-4,6-bis(3'-aminopiridinilamino-5')-s-triacina
- cina
- 2-fenil-4,6-bis(3'-aminopiridinilamino-5')-s-triacina
- cina
- 2-piperidino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
20. 2,4-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-ciclohexil-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-amino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina
- 2-difenilamino-4,6-bis(4-(p-aminofenoxi)anilino)-s-triacina
25. El producto de la reacción entre el dianhidrido y la diamina es un ácido de poliamida que puede representarse por medio de la fórmula general siguiente :



1973

414213



5.

en la que R, R' y n tienen el significado indicado antes.

10. La reacción anterior puede llevarse a cabo convenientemente de forma diversa. El dianhidrido de s-triacina y la diamina pueden mezclarse previamente en forma de sólidos secos, en cantidades equimolares, y la mezcla resultante puede adicionarse, en pequeñas porciones y con agitación, al disolvente orgánico. Este método es particularmente efectivo en reacciones que son relativamente exotérmicas. Sin embargo, es también posible añadir lentamente y con agitación el disolvente a los reactivos previamente mezclados. Otra variante consiste en disolver la diamina en el disolvente y luego añadirle el dianhidrido de s-triacina en una proporción que permita controlar la reacción. Asimismo, es posible adicionar los reactivos por separado y en pequeñas porciones al disolvente o disolver los reactivos en porciones separadas del disolvente y luego añadir lentamente las dos soluciones al recipiente de reacción.

- 15.
- 20.
25. El grado de polimerización del ácido poliamida se somete a un control deliberado. El empleo de cantidades equimolares de los reactivos bajo las condiciones indicadas proporciona ácidos poliamida de peso molecular muy elevado. El empleo de cualquiera de los reactivos en gran

414213



- exceso limita el desarrollo de la polimerización. Sin embargo, el alcance de procedimiento abarca el empleo de hasta el 5% en exceso de la diamina o del dianhídrido. Más del 5% en exceso de cualquiera de ambos reactivos produce un ácido poliamida de peso molecular indeseablemente bajo.
5. En ciertos casos es deseable utilizar del 1 al 3% en exceso de cualquiera de ambos reactivos, de preferencia el dianhídrido. Además de utilizar un exceso de un reactivo para limitar el peso molecular del ácido poliamida, puede emplearse un agente terminador de cadena, como el anhídrido ftálico o la anilina, para "rematar" los extremos de las cadenas del polímero.
- 10.

En la preparación del intermediario de ácido poliamida es esencial que el peso molecular sea tal que la viscosidad inherente del ácido poliamida resulte de, por lo menos, el 0,05, de preferencia 0,1 - 5,0. La viscosidad inherente se evalúa a 30°C con una concentración de 0,5% en peso del polímero en un disolvente apropiado, por ejemplo N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, etc. Para calcular la viscosidad inherente se evalúa la viscosidad de la solución polimérica con relación a la del disolvente solo.

15.

20.

$$\text{Viscosidad inherente} = \frac{\logaritmo \text{ natural } \frac{\text{Viscosidad de la solución}}{\text{Viscosidad del disolvente}}}{C}$$

25.

en donde C es la concentración expresada en gramos de polímero por 100 cc de solución. Como se sabe en la técnica polimérica, la viscosidad inherente está directamente relacionada con el peso molecular del polímero.

La cantidad de disolvente orgánico utilizado en



414213

el procedimiento preferido únicamente precisa ser suficiente para disolver lo bastante un reactivo, de preferencia la diamina, para que se inicie la reacción de la diamina y del dianhidrido. Para obtener artículos moldeados en la

5. composición se ha encontrado que se logran los mejores resultados cuando el disolvente representa el 40%, por lo menos, de la solución polimérica. Es decir, la solución debe contener del 0,05 al 60% del componente polimérico. La solución viscosa de la composición polimérica que contenga
10. del 10 al 60% de ácido poliamida en el componente polimérico disuelto en el disolvente puede utilizarse como tal para formar estructuras moldeadas. Los artículos moldeados que contienen el ácido poliamida se convierten luego en los artículos moldeados de poliimida respectivos.
15. Los disolventes útiles en el procedimiento de polimerización de solución para sintetizar las composiciones intermediarias de ácido poliamida en el procedimiento de preparación de las poliimidias son los disolventes orgánicos cuyos grupos funcionales no reaccionen con ninguno de los
20. reactivos (las diaminas y los dianhidridos) en una proporción superior a la de los reactivos, de preferencia para ambos reactivos. En el procedimiento de este invento son útiles como disolventes los disolventes orgánicos normalmente líquidos de la clase de la N,N-dialquilcarboxilamida.
25. Los disolventes preferidos son los miembros de esta clase de bajo peso molecular, particularmente la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida y la N-metil-2-pirrolidona. Estos pueden separarse fácilmente del ácido poliamida y/o de los artículos moldeados de ácido poliamida por medio de



evaporación, desplazamiento o difusión. Otros compuestos típicos de esta clase útil de disolventes son :

- 5. N,N-diethylformamida
- N,N-diethylacetamida
- N-methylcaprolactama
- dioxano
- dimethylsulfoxido
- tetramethylurea
- piridina
- 10. dimethylsulfona
- hexamethylfosforamida
- tetramethylen-sulfona
- formamida
- N-methylformamida
- 15. butirolactona

Los disolventes pueden utilizarse solos, en combinaciones de disolventes o en combinación con disolventes pobres como son el benceno, el benzonitrilo, el dioxano, el xileno, el tolueno y el ciclohexano.

- 20. Pueden considerarse diversos factores para determinar un tiempo específico y una temperatura específica para formar el ácido poliamida de una de las diaminas referidas y de un dianhidrido citado. La temperatura máxima permisible dependerá de la diamina particular que se emplee,
- 25. del dianhidrido que se utilice, del porcentaje de ácido poliámico deseado en la composición final y el período mínimo de tiempo que se desee para la reacción. Para la mayoría de las combinaciones de los dianhidridos de s-triacina y de las diaminas que están comprendidas en las definiciones

414213



- antes referidas, es posible formar composiciones de ácido poliámico llevando a cabo la reacción a una temperatura inferior a 100°C. Sin embargo, pueden tolerarse para obtener composiciones moldeables temperaturas que alcancen el punto de ebullición del disolvente o superiores cuando se utilice equipo de presión. No obstante, para obtener la viscosidad inherente máxima, o sea, el grado máximo de polimerización, para cualquier combinación particular de dianhidrido de s-triacina, diamina, disolvente, etc., y producir de este modo artículos moldeados tales como películas y filamentos de tenacidad óptima, se ha encontrado que la temperatura, durante la reacción, debe mantenerse por debajo de los 125°C.
- 5.
- 10.

El ácido poliámico, preparado como se ha descrito antes, puede aislarse evaporando el disolvente a temperaturas por debajo de los 70°C. El ácido poliámico es soluble en los disolventes orgánicos.

15.

El ácido poliamida puede convertirse en poliimida mediante diversos métodos. Un método comprende el convertir el ácido poliámico calentándolo por encima de los 50°C. El calentamiento sirve para convertir pares de grupos de amida y ácido carboxílico en grupos imido. El calentamiento puede llevarse a cabo durante un período de tiempo comprendido entre unos pocos segundos a varias horas. La imidización puede efectuarse cuando el ácido poliamida se encuentra en forma sólida o en disolución. Se ha descubierto que se obtienen mejoras en la estabilidad térmica e hidrolítica de la poliimida si, después que el ácido poliamida se ha convertido en la poliimida según la conversión

20.

25.

414213

30



por calor antes descrita, se vuelve a calentar la poliimida a una temperatura de 300° a 500°C durante un corto período de tiempo.

5. Un segundo método para convertir la composición de ácido poliamida en la poliimida respectiva consiste en un tratamiento químico y éste comprende el tratar la composición de ácido poliámico con un agente deshidratante solo o en combinación con una amina terciaria, por ejemplo, anhídrido acético o una mezcla de anhídrido acético
10. y piridina. El artículo moldeado de ácido poliamida puede tratarse en un baño que contenga la mezcla de anhídrido acético y piridina. La proporción entre anhídrido acético y piridina puede variar desde mezclas justo por encima de cero a infinito. Se considera que la piridina actúa como un catalizador para la acción del agente ciclizante, el anhídrido acético. Otros posibles agentes deshidratantes que pueden utilizarse incluyen el anhídrido propiónico, el anhídrido butírico, el anhídrido valérico y mezclas de anhídridos de ácido graso inferior.
15. Otros catalizadores de amina terciaria incluyen la trietilamina, la isoquinolina, alfa o beta o gamma-picolina, 2,5-lutidina, etc.
- 20.

25. Un tercer método de conversión comprende el tratamiento con una carbodiimida, por ejemplo dicitclohexilcarbodiimida. La carbodiimida sirve también para deshidratar el ácido poliámico y para actuar como un agente ciclizante efectivo.

En un cuarto método de conversión puede utili-



414213

zarse un tratamiento combinado. El ácido poliamida puede convertirse parcialmente en la polimida mediante una conversión química luego la ciclización de la polimida puede completarse mediante subsiguiente tratamiento con calor.

5. Debe hacerse constar que en vez de moldear la composición de ácido poliamida para formar los artículos usuales, puede utilizarse la composición de ácido poliámico en el disolvente como una composición líquida de revestimiento. Estas composiciones de revestimiento pueden colorearse con compuestos tales como el dióxido de titanio en cantidades de 5 a 200% en peso. Estas composiciones de revestimiento pueden aplicarse a una amplia gama de sustratos, por ejemplo, metales como el cobre, el latón, el aluminio, el acero, etc., pudiendo adoptar los metales la forma de láminas, fibras, alambres, rejillas, etc.; vidrio en forma de placas, fibras, espuma, tejidos, etc.; materiales poliméricos, por ejemplo materiales celulósicos como el celofán, la madera, el papel, etc., poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, etc., polímeros de perfluorocarbono tales como, politetrafluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno con hexafluoropropileno, etc., poliuretanos, todos los materiales poliméricos en forma de láminas, fibras, espumas, tejidos y tejidos sin tejer, rejillas, etc., pieles, etc. Los revestimientos de ácido poliámico se convierten luego en revestimientos de polimida por medio de uno o más de los procedimientos que se describirán más adelante.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las polimidas de este invento pueden aplicarse a una amplia gama de configuraciones físicas y formas. En-

414213



- tre estas formas las más significativas son las películas y las fibras. La útil combinación de las características físicas y químicas deseables es única. Las películas y fibras de este polímero no solo poseen excelentes propiedades físicas a la temperatura ambiente, sino que conservan su resistencia y excelente respuesta a la carga de trabajo con elevadas temperaturas durante prolongados períodos de tiempo. Estas propiedades le confieren utilidad comercial en una amplia gama de acabados. Estos polímeros de poliimida
5. muestran excelente resistencia frente a los ácidos fuertes y los álcalis, atmósferas corrosivas, destacada resistencia frente a la degradación por partículas de alta energía y radiación de rayos gamma. El polímero no funde al exponerlo a 500°C durante largos períodos al tiempo que retiene en al
10. to grado las propiedades físicas de la temperatura ambiente, hasta ahora irrealizable. Debido a la extraordinaria y sorprendente solubilidad del precursor polimérico puede elaborarse para obtener artículos moldeados tales como películas y fibras por medio de las técnicas convencionales
15. y luego convertirse in situ en el polímero de poliimida. Las soluciones de los ácidos poliamida o poliimidas que contienen s-triacina pueden utilizarse para impregnar fibras y tejidos de refuerzo como vidrio, boro, "whiskers" de óxido metálico y grafito. Estos preparados pueden curarse
20. luego para formar laminados o compuestos de poliimida rígida o para formar enlaces adhesivos estructurales de elevada resistencia térmica entre aluminio, acero inoxidable, titanio y otros metales.
- 25.

Las películas formadas con el polímero de este

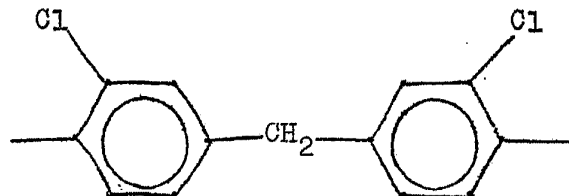


414213

- invento pueden utilizarse dondequiera que se hayan utilizado las películas conocidas hasta el presente. Estas sirven ventajosamente para una amplia variedad de aplicaciones de envoltura, envasado y empaquetado. Adicionalmente, el polímero y el polímero formador de película puede utilizarse en
5. materiales de revestimiento principal interior para automóviles y aviación, remates decorativos, aislante eléctrico de elevada temperatura como tapajuntas en transformadores secos, condensadores, cubriciones de cables, etc., envasado
10. de artículos que deben exponerse a elevada temperatura o elevada radiación de energía mientras se encuentran en el interior del envase, conductos resistentes a la corrosión, tubos, recipientes y forros de recipientes, y estructuras laminadas donde las películas se unen a las planchas o láminas, y una amplia gama de otros usos similares y afines. En
15. forma de fibras el polímero puede utilizarse para aislamiento eléctrico de alta temperatura, trajes y cortinas de protección, medios de filtración, materiales de envasado y refuerzo, guarniciones para frenos y recubrimiento de em-
20. bragues.

Se obtienen polímidas solubles cuando R es fenilo y R' es difenilamino-4,6-bis-(m-o p-fenil-anilino)-s-tria-cina y el grupo que tiene la estructura

25.



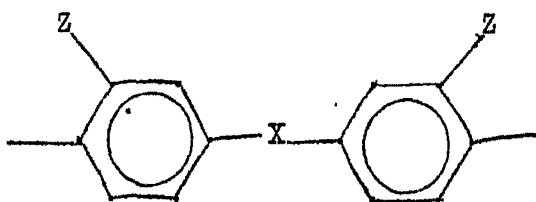
414213



Cuando R es el grupo difenilamínico se obtienen poliimidas solubles cuando R' es

- (a) meta- o para-fenileno
- (b) un grupo que tiene la estructura

5.



10. cuando X es un enlace covalente, metileno, oxígeno, azufre, sulfona o carbonilo y Z es hidrógeno, cloro, hidroxilo, carboxilo, carbetoxilo o metilo, o

(c) 2-difenilamino-4,6-bis(m- o p-fenilanolino)

EJEMPLO 1

15. Preparación de poliimida a partir de 4,4'-oxidianilina(ODA) y dianhídrido de 2-difenilamino-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA).

- A una solución de 4,005 g (0,020 mol) de ODA en 30 g de N-metilpirrolidona se le adiciona a la temperatura ambiente, en tres porciones y durante un período de 30 minutos, 10,80 g (0,020 moles) de DTDA; asimismo se adicionan 15 g de N-metilpirrolidona. La solución se agita durante la noche a la temperatura ambiente. Se eleva la temperatura a 70-80°C para disolver una pequeña cantidad de DTDA sin reaccionar y luego se enfría a la temperatura ambiente. La viscosidad inherente del ácido poliámico es igual a 0,88.

La solución de ácido poliámico se vierte sobre una lámina de aluminio y se cura a 25°C-180°C durante 1,5

414213



horas y luego a 180°-350°C durante 1 hora. La película de poliimida resultante es tenaz y flexible, presentando un Tg de 350-360°C.

5. Se calienta una porción de la solución poliámic
10. en un baño de aceite a 190°C durante 1 hora. La poliimida resultante permanece en solución hasta que se enfría por debajo de 100°-120°C. El recalentamiento a 100°-120°C da de nuevo la solución de poliimida. Con la adición de la solución de poliimida a acetona precipita la poliimida que se filtra, se lava con acetona y se seca. El polvo de poliimida se disuelve en tetracloroetano. Resulta asimismo soluble en N-metilpirrolidona y nitrobenzeno en caliente.

15. Se adiciona la porción restante de la solución poliámic a una solución de 25 cc de anhídrido acético y 60 cc de piridina a la temperatura ambiente. Se agita la mezcla resultante a la temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se trata con acetona. Se aísla la poliimida como se ha descrito y presenta solubilidad equivalente a la poliimida obtenida con la imidización térmica.

20.

EJEMPLO 2

Preparación de poliimida a partir de 4,4'-metilen-dianilina (MDA) y dianhidrido de 2-difenilamino-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA).

25. Se polimerizan, como se ha descrito en el ejemplo 1, cantidades equimolares de MDA y DTDA. Viscosidad inherente igual a 0,36. El curado del ácido poliámico en la forma usual da la película de poliimida.

Se imidiza térmicamente el ácido poliámico como se ha descrito en el ejemplo 1. La poliimida resulta solu-

414213



ble en N-metilpirrolidona y tetracloroetano a la temperatura ambiente. Asimismo resulta soluble en nitrobenceno a temperaturas elevadas.

EJEMPLO 3

5. Preparación de poliimida a partir de meta-fenilendiamina (MPDA) y dianhidrido de 2-difenilamino-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA)

Se polimerizan, como en el ejemplo 1, cantidades equimolares de m-fenilendiamina y DTDA, a excepción de que la adición del DTDA se lleve a cabo a 70°-80°C. La viscosidad inherente es de 0,23.

EJEMPLO 4

15. Preparación de poliimida a partir de 4,4'-metilenbis-(2-cloroanilina)(MOCA) y dianhidrido de 2-difenilamino-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA)

Si siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 se hacen reaccionar cantidades equimolares de MOCA y DTDA para formar el ácido poliámico que, después de curado, da la poliimida correspondiente la cual presenta buenas propiedades de elevada temperatura y es soluble en los disolventes citados en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

25. Preparación de poliimida a partir de 2-difenilamino-4,6-bis(meta-aminoanilin)-s-triacina (DPAAT) y dianhidrido de 2-difenilamino-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA)

Se polimerizan, como en el ejemplo 3, cantidades equimolares de DPAAT y DTDA. El curado del ácido poliámico da la película de poliimida.



414213

La imidización térmica seguida de precipitación con acetona da la poliimida soluble en N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dioxano y tetracloroetano, a la temperatura ambiente.

5.

EJEMPLO 6

Preparación de poliimida a partir de 2-fenil-4,6-bis-(p-aminofenil)-s-triacina (PAPT) y dianhidrido de 2-difenilamino-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA)

10. Una polimerización de cantidades equimolares de PAPT y DTDA, como en el ejemplo 3, da el ácido poliámico, el cual, después de curado, proporciona la película de poliimida que tiene un Tg de 395°C.

EJEMPLO 7

15. Preparación de poliimida a partir de dianhidrido de 2-carboxi-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina y 4,4'-diaminodifenilsulfuro

20. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 3, se polimerizan los monómeros de diamina y de dianhídrido en cantidades equimolares. El curado del ácido poliámico resultante da la poliimida correspondiente.

EJEMPLO 8

Preparación de poliimida a partir de dianhídrido de 4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina y 4,4'-diaminodifenilo

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 3 se polimerizan los monómeros antes citados en cantidades equimolares. El curado del ácido poliámico resultante da la poliimida correspondiente.

EJEMPLO 9

Preparación de poliimida a partir de 4,4'-oxidianilina (ODA)



y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (PTDA)

5. A una solución de 2,002 g (0,010 mol) de ODA en 20 cc de N-metilpirrolidona (NMP) a 100°C se le adicionan 4,493 g (0,010 mol) de PTDA en tres porciones durante un período de 30 minutos, adicionándose, asimismo 25 cc de NMP. Se mantiene la reacción a 95°-100° durante una hora mas, antes del enfriamiento a la temperatura ambiente y se agita a la temperatura ambiente durante 17 horas. El ácido poliámico ofrece una viscosidad inherente de 1,13.

10. Se vierte el ácido poliámico sobre una lámina de aluminio y se cura a 25°-180°C durante un período de una hora y media y luego a 180°-350°C durante 1 hora. La película de poliimida resultante resulta tenaz y flexible.

15.

EJEMPLO 10

Preparación de poliimida a partir de 4,4'-metilendianilina (MDA) y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis-(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (PTDA)

20. Se polimerizan, como en el ejemplo 8, cantidades equimolares de MDA y PTDA. El ácido poliámico ofrece una viscosidad inherente de 0,75. El curado como en el ejemplo citado da una película de poliimida que tiene un Tg de 353°C.

EJEMPLO 11

25. Preparación de poliimida a partir de meta-fenilendiamina (MPDA) y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-di-carboxifenil)-s-triacina (PTDA)

Se polimerizan, como en el ejemplo 8 exceptuando que la adición de PTDA se realiza a la temperatura ambiente, cantidades equimolares de MPDA y PTDA. Después de completada

414213



la adición resulta necesario proceder al calentamiento a 50°C para disolver todo el PTDA. La viscosidad inherente es de 0,49. El curado del ácido poliámico da una película de poliimida.

5.

EJEMPLO 12

Preparación de poliimida a partir de 2-fenil-4,6-bis-(p-aminofenil)-s-triacina (PAPT) y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (PTDA)

10. La polimerización de PAPT y PTDA se efectúa como en el ejemplo 8, lo que proporciona el producto con la viscosidad inherente de 1,05. El curado del ácido poliámico a 170°, subsiguiente elevación de la temperatura a 350°C durante 1 hora y el mantenimiento de ésta a 350°C durante 1 hora da una película flexible.

15.

EJEMPLO 13

Preparación de poliimida a partir de 2-difenilamino-4,6-bis(meta-aminoanilino)-s-triacina (DPAAT) y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (PTDA)

20. Se efectúa la polimerización de los monómeros citados como en el ejemplo 8, lo que da un ácido poliámico que tiene una viscosidad inherente de 0,40. El curado del ácido poliámico, como se describe en el ejemplo 11, da una película de poliimida flexible. La imidización del ácido poliámico en N-metilpirrolidona ofrece una poliimida soluble.

25.

Se impregna un tejido de vidrio (vidrio 181 E, acabado A 1100, vendido por J.P. Stevens) con la poliimida soluble preparada como se ha expuesto anteriormente. Se prepara un laminado de 10 capas utilizando 400 libras por pulgada cuadrada a 650°F.

414213



5. Se trata otra porción de la solución de poliimida con agua para precipitar el polvo de poliimida. Después del secado, se moldea el polvo durante una hora empleando 3000 libras por pulgada cuadrada a 650°F. Las placas resultantes son tenaces y están exentas de poros.

EJEMPLO 14

Preparación de poliimida a partir de 4,4'-metilendianilina (MDA) y dianhídrido de 2-difenilamin-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (DTDA)

10. Se polimeriza, como en el ejemplo 2, MDA y DTDA, a excepción de que se utiliza un 3% en peso de DTDA en exceso. El ácido poliámico resultante ofrece una viscosidad inherente de 0,58. Cuando se repite este ejemplo utilizando 5% en exceso de DTDA el ácido poliámico resultante ofrece una viscosidad inherente de 0,82.

EJEMPLO 15

Preparación de poliimida a partir de 4,4'-emetilenbis-(o-clo-roanilina) (MOCA) y dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina (PTDA)

20. A) Siguiendo el procedimiento del ejemplo 8 se polimerizan los monómeros citados para obtener un ácido poliámico. Después del curado, como se ha descrito en el ejemplo 8, se obtiene una película de poliimida flexible.

25. B) Preparación de dianhídrido de 2-fenil-4,6-bis-3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina

A una mezcla en reflujo de 36,5 g (0,10 moles) de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dimetilfenil)-s-triacina, 750 cc de piridina y 450 cc de agua se le añade, en porciones, 790 g (5,0 moles) de permanganato potásico durante un período de

414213



4 horas. La velocidad de la adición de KMnO_4 se regula para mantener la mezcla en reflujo y se adicionan 1200 cc de agua para controlar la velocidad del reflujo y mantener flúida la mezcla. Después de completada la adición se somete a reflujo la reacción durante 2 horas y luego se enfría a la temperatura ambiente.

5. Se filtra la mezcla y el residuo se lava con agua. El filtrado y las lavazas de agua se combinan y se acidifican a pH 1 con HCl concentrado. Se filtra el sólido resultante se lava con agua y acetonitrilo para obtener 23,0 g de 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina, de punto de fusión 386-397°.

10. El tetraácido se somete a reflujo en 50 cc de nitrobenzeno. Se separa el agua de deshidratación utilizando una compuerta Dean Stark. Se filtra la solución de nitrobenzeno caliente. Con el enfriamiento cristalizan 14,3 g del dianhídrido, punto de fusión 401°-406°.

15. Análisis para $\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$:
Calculado: C, 66.82; H, 2.47; N, 9.35
Hallado: C, 66.77; H, 2.74; N, 9.47

20. C) Preparación de 2-fenil-4,6-bis-(3',4'-dimetilfenil)-s-triacina

Procedimiento I

25. A una mezcla de 22,6 g (0,10 mol) de 2-fenil-4,6-dicloro-s-triacina y 200 cc de o-xileno se le adicionan 26,6 g (0,20 mol) de cloruro de aluminio. La reacción se lleva a cabo lentamente a reflujo y se refluye durante 24 horas. La mezcla reaccional, después de enfriada, se vierte sobre hielo y vapor destilado. Se decanta el agua del resi-

414213



duo de la caldera. Se lava el sólido restante con acetona, lo que da 30,4 g de producto, de punto de fusión 208-210°.

Procedimiento II

5. A una mezcla de 20,0 g (0,16 mol) de 3,4-dimetilbenzonitrilo, 8,75 g (0,063 mol) de cloruro de benzoilo, 5 cc de cloruro de tionilo y 100 cc de o-diclorobenceno se le adicionan 8,35 g (0,063 mol) de cloruro de aluminio. Se calienta la reacción a 95° durante un período de 30 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Se adiciona
10. cloruro de amonio, 4,30 g (0,080 mol), y se calienta la mezcla reaccional resultante a 130° durante 17 horas. La reacción, después de enfriada, se vierte sobre hielo y vapor destilado.

15. Se filtra el residuo de la caldera y se lava con agua y luego con acetona. Se obtienen 10 g del producto, de punto de fusión 203°-207°C.

EJEMPLO 16

20. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se hace reaccionar el dianhídrido de 2-(9-carbazolil)-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina con MDA, lo que da el ácido poliámico. Después de proceder al curado como se ha descrito en el ejemplo 8 se obtiene una película flexible de poliimida.

EJEMPLO 17

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se hace reaccionar el dianhídrido de 2-(1-imidazolil)-4,6-bis(3',4'-dicarboxifenil)-s-triacina con ODA, lo que da el ácido ámico correspondiente que se cura para obtener la poliimida.

414213

- 28 -

414213

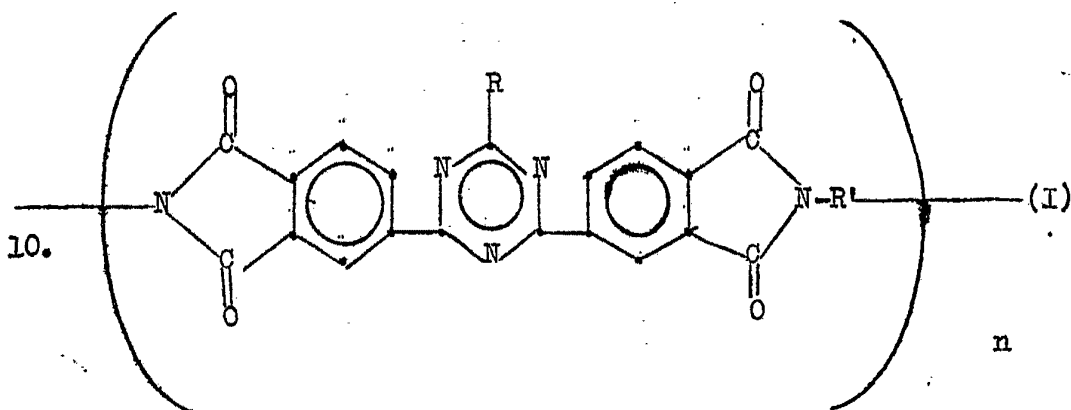


NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 248837 del 1.5.72.

5.

1. Un procedimiento para preparar copolímeros de s-triacina-imida, que presentan la unidad recurrente (I)



en la que

R es hidrógeno, arilo, amino, carboxilo, un grupo heterocíclico nitrogenado o diarilemínico,

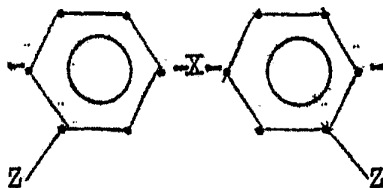
n es un número entero de valor 2 o superior,

R' es (a) orto, meta o para fenileno,

bifenileno, naftileno o entrileno,

(b) un grupo que tiene la fórmula

15.



en la que

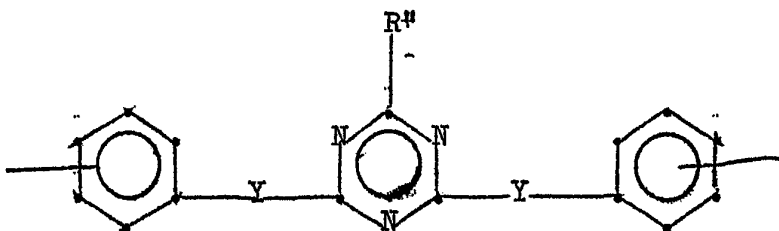
X es un enlace covalente, oxígeno, azufre,

414213



sulfonilo o un grupo metilénico y
 Z es hidrógeno, halógeno, alquilo inferior,
 alcoxilo inferior, arilo o hidroxilo, o
 (c) un grupo que tiene la fórmula

5.



10.

en la que

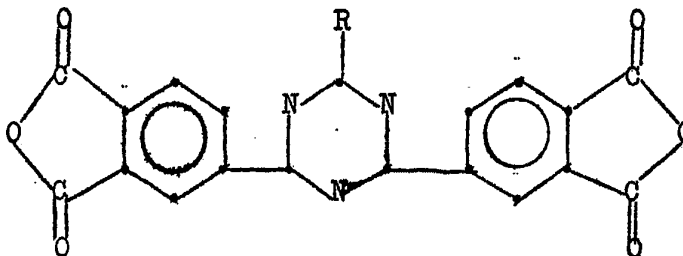
R'' es fenilo o un grupo difenilamínico e

Y es un enlace covalente o el grupo -NH-

cuyo procedimiento se caracteriza porque comprende en una
 primera etapa (a) hacer reaccionar un dianhidrido de ácido

15.

tetracarboxílico aromático de la fórmula



20.

en la que R tiene el significado indicado antes,

con una diamina que tiene la fórmula $H_2N - R' - NH_2$

en la que R' tiene el significado indicado antes,

en un medio reaccional que es un disolvente para uno, por
 lo menos, de los reactivos, de preferencia bajo condicio-

25.

nes sustancialmente anhidras, a una temperatura inferior
 a 100°C, y en una segunda etapa (b) deshidratar e imidizar,
 respectivamente el ácido poliamida resultante de la etapa

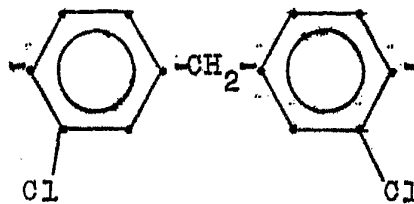


(a) por medio de tratamiento o con medios químicos según métodos conocidos, sometiendo finalmente la poliimida resultante a un proceso opcional de acabado al estado de película, combinación con un sustrato, y/o al estado de polvo de moldeo.

5.

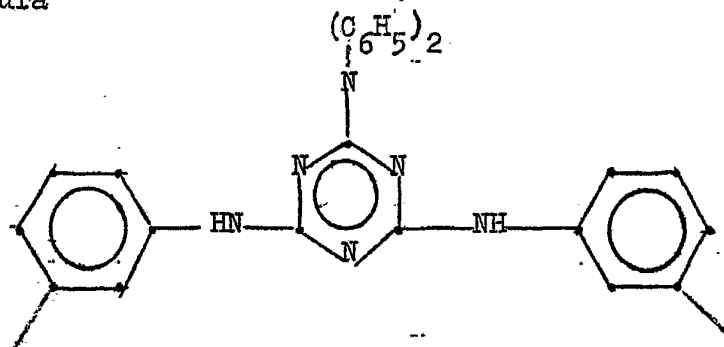
2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso particular de que en la poliimida de unidad recurrente (I) de la poliimida R es fenilo y R' según el significado a) representa un grupo que tiene la estructura

10.



15.

6, con el significado b), representa un grupo con la estructura



20.

se mantiene eventualmente el producto resultante en solución y/o en combinación de dicha poliimida soluble con un sustrato.

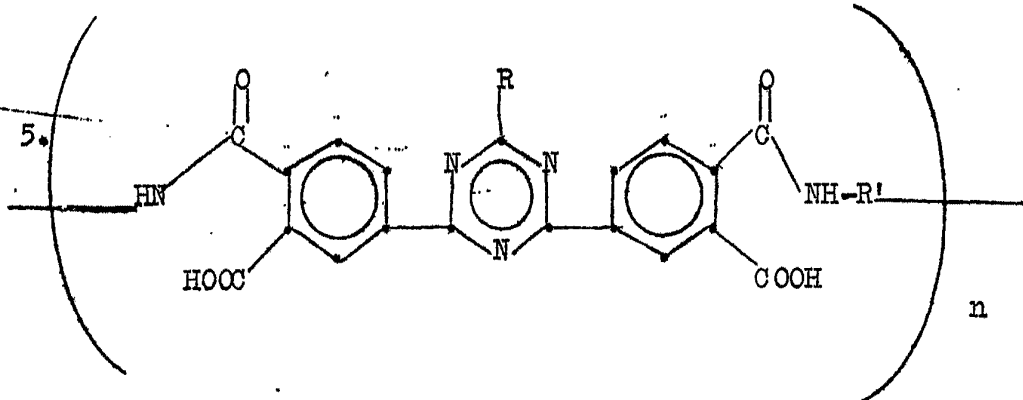
Handwritten signature or initials.

25.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante del mismo se detiene el proceso de reacción al término de la primera etapa a),



resultando copolímeros de s-triacina-imida que presentan grupos carboxílicos libres, en forma tal que su unidad recurrente adopta la estructura



10. en la que todos los substituyentes tienen el mismo significado dado en la reivindicación, 1, sometiendo eventualmente el material resultante a un acabado final por combinación con un sustrato.

4. Un procedimiento, para preparar copolímero de s-triacina-imida.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 Abril 1973

p. a.

JAME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO