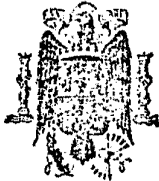


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

451817

10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PUBLICACION		

451817

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	35	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 42 706.9	25.9.75		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLICONDENSADOS ENLAZADOS A TRAVES DE GRUPOS IMIDA.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	<i>[Firma manuscrita]</i>

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliimidas por condensación de anhídridos de ácido policarboxílico con poliisocianatos y con isocianuratos que están sustituidos por grupos isocianato bloqueados, bajo
5 empleo simultáneo de lactamas o polioles, y su empleo para el recubrimiento de metales, especialmente para el lacado de alambres y para la obtención de láminas.

Ya es conocido que policondensados enlazados a través de grupos imida se pueden obtener por reacción de diisocianatos
10 con anhídridos de ácido policarboxílico empleando simultáneamente lactamas o polioles. Estas poliimidas se emplean preferentemente para la obtención de láminas y para el lacado de alambres, pero debido a sus temperaturas de plastificación no son universalmente utilizables.

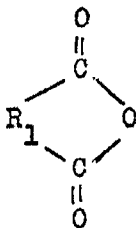
Se ha descubierto ahora que se obtienen poliimidas con propiedades físicas mejoradas si en la policondensación se emplean simultáneamente isocianuratos conteniendo grupos isocianato
15 bloqueados.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de policondensados enlazados a través
20 de grupos imida por condensación de anhídridos de ácidos policarboxílicos con poliisocianatos y lactamas o polioles, que se caracteriza porque una parte de los poliisocianatos se emplea en forma de isocianuratos conteniendo grupos isocianato enmascara
25 dos.

Sorprendentemente se destacan los policondensados obtenidos según el procedimiento de la presente invención, preferentemente las poliamidoimidas o bien poliésterimidas por temperaturas de plastificación más altas, mientras que las demás propiedades del material tales como elasticidad y envejecimiento
30

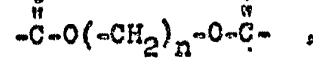
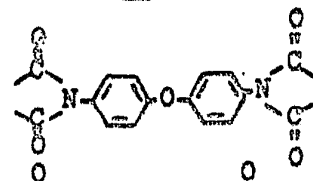
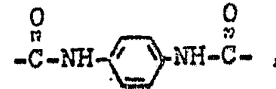
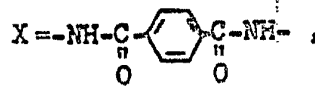
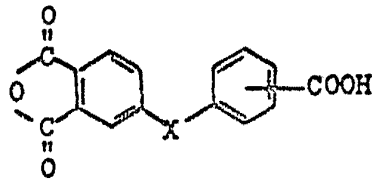
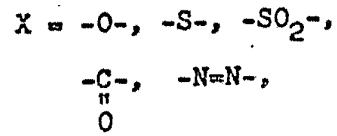
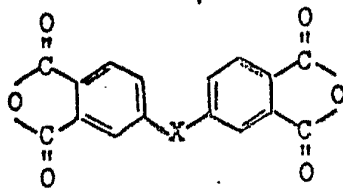
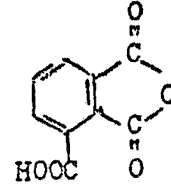
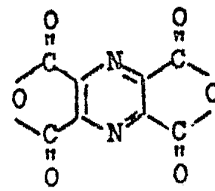
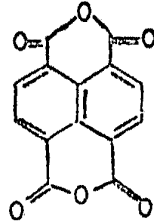
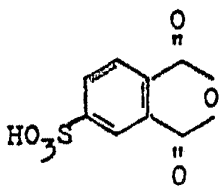
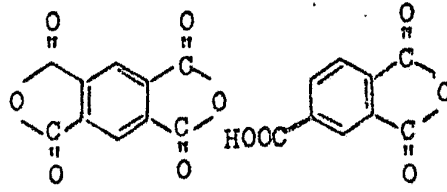
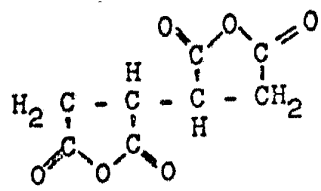
bajo calor se mantienen igual o se reducen sólo en forma inessential. Además al cochurar los policondensados a películas de laca se obtuvieron unos tiempos de reacción más cortos que, en el lacado de alambre permiten aumentar las velocidades de paso y con ello aplicar también revestimientos sobre aquellas lacas de base que no soportan térmicamente largos tiempos de residencia en los hornos de cochuración. Además, mediante el aumento de la velocidad de lacado se mejora la economía de los lacados.

Como anhídridos de ácidos policarboxílicos a emplear según la presente invención se utilizan preferentemente compuestos cíclicos de anhídrido de ácido carboxílico de fórmula general



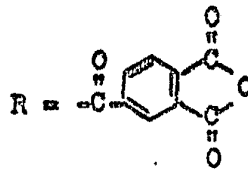
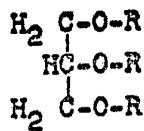
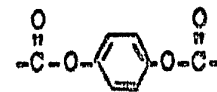
donde R₁ significa un resto alifático, cicloalifático, heterocíclico, alifático-aromático o aromático, en caso dado sustituido, que además del grupo anhídrido cíclico está sustituido como mínimo aún una vez por otro grupo funcional tal como un grupo anhídrido cíclico, un grupo carboxilo, carbalcoxi, carbaroxi o SO₃H.

Ejemplos de los anhídridos de ácido carboxílico empleados son:



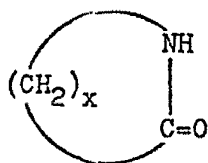
5

n = 2-6, preferentemente 2



En lugar de los anhídridos de ácido carboxílico se pueden emplear también otros derivados de ácido, tales como, por ejemplo, los ésteres de fenilo correspondientes o los mismos ácidos policarboxílicos, que en el transcurso de la reacción se transforman en anhídridos de ácido. Preferentemente se emplea anhídrido de ácido trimelítico.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear simultáneamente lactamas con 4-22 miembros de anillo, con lo que se obtienen poliamidoimididas, preferentemente aquéllas de fórmula general



donde x significa un número entero de 2-20. Con especial preferencia se emplea caprolactama. Las lactamas pueden servir, como más adelante se indica, también como agentes enmascaradores para los grupos NCO libres.

Como isocianatos entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, (véase Annalen 562, páginas 75 a 136), por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (publicación alemana DAS 1 202 785), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o

5 -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-
diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolui-
lendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isó-
meros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-
10 diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-
polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por conden-
sación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se des-
criben, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 y 848671,
arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en la
15 patente alemana 1 092 007, diisocianatos, tal y como se descri-
ben en la patente US 3 492 330, poliisocianatos conteniendo gru-
pos alofanato, tal y como se describen, por ejemplo, en la pa-
tente británica 994 890, en la patente belga 761 626 y en la so-
licitud de patente holandesa publicada 7 102 524, poliisocianatos
20 que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo,
en la patente belga 752 261 o en la patente US 3 394 164, poliiso-
cianatos que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana
1 230 778, poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como
se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 101 394,
25 en la patente británica 889 050 y en la patente francesa
7 017 514, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomeri-
zación, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente bel-
ga 723 640, poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como
se describen en las patentes británicas 956 474 y 1 072 956,
30 en la patente US 3 567 763 y en la patente alemana 1 231 688,
los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados
con acetales según la patente alemana 1 072 385.

También es posible emplear los residuos de destilación
que contienen grupos isocianato, que se obtienen en la obtención
30 industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios
de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible em-

plear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Preferentemente son adecuados los poliisocianatos de fórmula general



donde R^2 significa un resto alquilo, en caso dado sustituido, con 1-20 átomos de carbono, un resto arilo con 6-12 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5-12 átomos de carbono, un resto alquil-arilo con 7-20 átomos de carbono y un resto ari-
10 lo o cicloalquilo conteniendo heteroátomos tales como N, O o S, con 5-12 átomos de carbono. Z es un número entero de 2-4, preferentemente 2-3.

Preferentemente se emplean las mezclas de fácil obtención industrial de toluilen-diisocianatos, m-fenilendiisocianato así como los condensados fosgenizados de anilina y formaldehí-
15 do con estructura polifenilen-metilénica y los compuestos simétricos 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifeniléter, p-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenildimetilmeta-
no, diisocianatos hidroaromáticos análogos así como diisocianatos
20 alifáticos con 2-12 átomos de carbono, tales como hexametilen-diisocianato e isofofondiisocianato.

Los isocianatos se pueden emplear en forma libre, además, en parte o totalmente también en forma de sus compuestos obtenidos en la reacción con hidrógeno reactivo y derivados que
25 reaccionan como disociadores de isocianato bajo las condiciones de reacción.

Preferentemente se emplean como disociadores los ésteres de ácido carboxamida obtenidos de compuestos mono- y polihidroxi aromáticos y alifáticos y los productos de adición con lac

tamas, oximas y compuestos CH-ácidos.

Como ejemplos sean mencionados los disociadores de fenol, cresoles isómeros, sus mezclas industriales y compuestos hidroxilo aromáticos similares, monoalcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 5 ciclohexanol, alcohol bencílico y di- o polioles alifáticos tales como etilenglicol y trimetilolpropano, pirrolidona-(2), caprolactama, butanon-oxima, éster malónico y éster acetoacético.

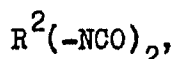
Los disociadores se pueden emplear como tales o formar- 10 se in situ de los componentes.

Si en la policondensación se emplean simultáneamente polioles conteniendo como mínimo dos grupos OH en la molécula se obtienen ésteres de poliimida. Según una forma de ejecución preferente se hacen reaccionar los polioles con los poliisocianatos o bien isocianato-isocianuratos a ésteres de ácido (poli)- 15 carbamídico y éstos se policondensan con los anhídridos de ácido carboxílico cíclicos. Las proporciones cuantitativas se seleccionan, de manera que un 1-60 %, preferentemente un 5-40 % de los grupos éster carbamídico se sustituyan por la cantidad estequiométrica de isocianato-isocianuratos bloqueados, pudiéndose efectuar el intercambio también en exceso o en defecto con respecto 20 a la cantidad de éster carbamídico. Se obtienen ésteres de poliimida que, en caso dado después de modificación por mezcla con ulteriores componentes, por ejemplo, con poliésteres, poliéteres 25 o polihidantoínas son adecuados para ser empleados como lacas electroaislantes, lacas de impregnación y lacas de fusión pobres o libres de disolvente.

Como polioles son adecuados preferentemente los polioles de bajo o alto peso molecular, por ejemplo, los alquilen- 30 dioles tales como etilen-, propilen-1,2- o -1,3-, butilen-1,2-,

5 -2,3-, -1,4-, -1,3-diol o hexametilglicol, 1,4-ciclohexandimetanol, trimetilolpropano, glicerina, trimetiletano. Además, los productos de alcoxilación de, por ejemplo, 2,2-bis-p-hidroxidifenilpropano o dioles, tales como di- o trietilenglicol, además, los poliésteres oligómeros de cantidades en exceso de los polialcoholes de arriba con, por ejemplo, ácido tere-, iso- u o-ftálico, ácido trimelítico, ácido adípico. Preferentemente se emplean polioles que muestran más de un 3, preferentemente más de un 7 % OH.

10 Los isocianuratos a emplear según la presente invención que contienen en la molécula varios grupos NCO, que sólo se liberan bajo calentamiento por disociación, se obtienen por polimerización de diisocianatos de fórmula general



15 donde R^2 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un catalizador de trimerización y compuestos que contienen hidrógeno reactivo.

20 Los procedimientos para la obtención de isocianuratos de alto peso molecular, que contienen grupos isocianato solubles en disolventes orgánicos, se conocen por la patente alemana 1 035 362, en los que primeramente de diisocianatos y compuestos hidroxí se preparan poliisocianatos conteniendo grupos uretano, que entonces se polimerizan a temperatura más elevada, en caso dado en presencia de aminas terciarias como catalizador. Además
25 sean señalados los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 1 022 789, 1 222 067 y 1 027 394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1 929 034 y 2 004 048.

30 Según una forma de ejecución preferente se obtienen isocianuratos adecuados con grupos isocianato bloqueados de la

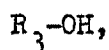
composición definida si las fusiones o soluciones de los diisocianatos, preferentemente de los aromáticos, se hacen reaccionar simultáneamente en presencia de un catalizador de trimerización a temperaturas de unos 50-160°C, preferentemente de 50-150°C,
5 con compuestos hidroxí orgánicos o lactamas y se trimeriza.

En este procedimiento es posible la transformación de los diisocianatos en isocianato-isocianuratos de grado de trimerización previamente dado, ya que sorprendentemente ni los restos de isocianato bloqueados siguen reaccionando bajo la trimeri-
10 zación ni se presenta la trimerización espontánea a esperar antes de la adición del compuesto bloqueado.

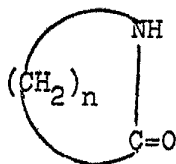
Para la reacción de trimerización entran en consideración los diisocianatos arriba mencionados, preferentemente, sin embargo, los diisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo,
15 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenilpolimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-
20 formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 y 848 671 y los arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 157 601.

Con preferencia se emplean las mezclas industrialmente
25 de fácil obtención de toluilen-diisocianatos, m-fenilendiisocianato así como los condensados fosgenizados de anilina y formaldehído con estructura polifenilen-metilénica y los compuestos simétricos 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-difeniléter, p-fenilendiisocianato y 4,4'-diisocianatodifenil-
30 dimetilmetano.

Como agente de enmascaramiento con átomos de hidrógeno reactivos se emplean preferentemente alcoholes de fórmula general



- 5 donde R_3 significa un resto alifático o aromático, en caso dado sustituido, y lactamas con 4-22 miembros de anillo de fórmula general



donde n significa un número entero de 2 - 20.

- 10 El resto R_3 de la fórmula general es preferentemente un resto aromático, que se deriva de benceno, naftalina, difenilo, difenilmetano, difeniléter, tolueno y o-, m-, p-xileno. Puede estar sustituido en forma sencilla o múltiple, por ejemplo, por grupos alquilo, halógeno, nitro, alcoxi, aroxi y ciano.
- 15 Con preferencia se emplean fenol, m-, p- y o-cresol, mezclas de cresol industriales, pirrolidona, caprolactama y laurillactama. Con preferencia se emplean los fenoles o caprolactama.

- Como catalizadores se emplean compuestos que producen la trimerización de isocianatos que sin, como, por ejemplo,
- 20 los acetatos y fenolatos alcalinos, inicien una reacción espontánea. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, las aminas terciarias, tal como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N,N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilamino-
- 25 etilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilamino-

etil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, trietanolamina, N-etil-dietanolamina, aminas terciarias con enlaces carbono-silicio (véase patente alemana 5 1 229 290), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolino y 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano, fosfinas, tales como trietilfosfina y sales metálicas y compuestos orgánicos de metal, especialmente de hierro, magnesio, mercurio, níquel, cobre, 10 zinc, aluminio, estaño, plomo, vanadio, titanio y cromo, tales como, por ejemplo, octoato de estaño(II), dilaurato de estaño dibutílico, cloruro de hierro(III) y acetilacetato de cobre(II) y bases de Mannich de fenoles, tales como, por ejemplo, 2-(dimetilaminometil)-4,6-dimetilfenol y 2,4,6-tris-(dimetilami- 15 nometil)-fenol.

Preferentemente se emplean aminas terciarias, tal como N,N-bis-(dimetilaminoetil)-N-metilamina, las mezclas de isómeros que se obtienen en la obtención industrial de esta amina y trietilendiamina,

20 La trimerización se puede efectuar libre de disolventes o en disolventes, que no reaccionen bajo las condiciones de reacción o formen sólo compuestos de adición sueltos, que sigan reaccionando.

25 Disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos y aromáticos que pueden estar ulteriormente sustituidos por grupos alquilo, halógeno, nitro y nitrilo, ésteres, cetonas, éteres, amidas sustituidas, amidas de ácido fosfórico, sulfóxidos y sulfonas, por ejemplo, tolueno, xileno, o-diclorobenceno, acetofenona, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de glicolmonometiléter, bencina ligera, N-metilpirrolidona, benzonitrilo, hexa- 30

metilfósforotriamida, tetrametilensulfona y sus mezclas.

Para la realización de la trimerización se mezcla preferentemente el isocianato con o sin disolvente con el catalizador de trimerización y se introduce el compuesto con hidrógeno reactivo, en caso dado en porciones según la medida del desarrollo térmico, a temperaturas de 0-160°C, preferentemente 50-150°C. La adición y la trimerización se efectúan en una reacción exotérmica. En caso dado se calienta ulteriormente a continuación hasta el alcanzar el grado de reacción deseado.

En algunos casos se recomienda efectuar la reacción bajo un gas protector inerte, tal como nitrógeno o argón. La reacción se puede realizar en forma discontinua o continua.

Por lo general, es ventajoso emplear en la trimerización por equivalente de hidrógeno reactivo dos equivalentes de isocianato, pero también son posibles considerables variaciones de estas proporciones cuantitativas.

La policondensación según la presente invención de poliisocianatos, anhídridos de ácido policarboxílico, isocianuratos y lactamas o polioles se puede efectuar sin disolvente como fusión o en disolventes que no reaccionen bajo las condiciones de reacción o sólo forman compuestos de adición sueltos que sigan reaccionando.

Disolventes adecuados son: (halógeno)-hidrocarburos, fenoles, ésteres, cetonas, éteres, amidas sustituidas, nitrilos, amidas de ácido fosfórico, sulfóxidos y sulfonas, por ejemplo, xilenos, o-diclorobenceno, fenol, cresoles, acetofenona, ciclohexanona, acetato de glicolmonometiléter, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, benzonitrilo, triamida de ácido hexametilfosfórico, sulfóxido dimetílico, tetrametilensulfona y sus mezclas. Con preferencia se emplean fenol, mezclas

de cresol industriales y sus mezclas con cromatos alcalinos.

Después de una condensación parcial o total se pueden diluir o suspender con agua las combinaciones adecuadas.

5 Para la realización del procedimiento de la presente invención se mantienen los componentes de reacción con o sin disolvente durante algunos minutos hasta varias horas a temperaturas entre 0 y 450°C. El final de la reacción se aprecia por un cese del desarrollo de gas y el aumento de la viscosidad. En casos, es ventajoso realizar la reacción en varias etapas o agregar los distintos componentes en secuencia diferente o a distintas temperaturas. Así, en una primera etapa se puede preparar, por ejemplo, en un disolvente, un producto de adición o condensado, que entonces a temperaturas más altas, en caso de 10 do bajo evaporación del disolvente y prolongación de cadenas o reticulación se transforma en el producto de condensación de alto peso molecular. Además, la obtención del isocianurato se puede realizar in situ. Los productos de reacción se pueden aplicar también, por ejemplo, en el lacado de alambres, como fusión o sistemas "High-Solids" y después coccharar y endurecer 15 a temperaturas más altas. 20

En algunos casos se recomienda realizar la reacción bajo un gas protector inerte, tal como nitrógeno o argón. La reacción se puede realizar en forma discontinua o continua o, para alcanzar una mayor temperatura de reacción, también en el 25 autoclave bajo presión.

Por lo general es ventajoso seleccionar las proporciones cuantitativas entre los poliisocianatos y los anhídridos de ácido policarboxílico equivalente a los grupos reactivos o emplear un exceso de isocianato o ácido carboxílico hasta un 10 %, 30 pero también son posibles amplias variaciones de estas proporcio

nes estequiométricas. La proporción molar de la cantidad de lactama empleada, referido a 1 mol de anhídrido de ácido policarboxílico, se encuentra por lo general en un 2 hasta 400 %, preferentemente en un 5-200 %. La proporción cuantitativa entre isocianato e isocianato-isocianurato se selecciona por lo general de manera que un 1-60 %, preferentemente un 5-40 %, con especial preferencia un 5-20 % de los grupos isocianato sean intercambiados por la cantidad estequiométrica de isocianato-isocianuratos enmascarados.

10 También se pueden modificar los productos de condensación mediante el empleo simultáneo y la incorporación de, por ejemplo, polioles, poliaminas, aminoalcoholes, ácidos policarboxílicos, ésteres policarbamídicos, polihidantoínas, así como poliésteres y poliéteres. Como ejemplos sean mencionados etilenglicol, trimetilolpropano, 4,4'-diaminodifenilmetano, etanolamina, ácido isoftálico, ácido trimesínico, éster policarbamídico de 2,4-toluidiisocianato y etilenglicol, poliésteres de ácido tereftálico, etilenglicol y glicerina, polihidantoínas de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y bis-(metoxicarbonilisopropilaminofenil)metano o poliéteres de óxido etilénico o bis-(hidroxifenil)propano y epiclrorhiárina.

La reacción de la presente invención se puede influenciar mediante catalizadores, por ejemplo, por trifluoruro de boro y sus productos de adición, aminas, tal como trietilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, N-etilmorfolina y N-metilimidazol, fenoles, tales como fenol y m-cresol, lactamas en exceso, tal como caprolactama, así como compuestos de metal inorgánicos, y orgánicos, especialmente de hierro, plomo, zinc, estaño, cobre, cobalto y titanio, tales como cloruro de hierro(III), acetato de cobalto, óxido de plomo, octoato de zinc, dilaurato de estaño dibutílico, acetilacetato de cobre y tetrabutylato de titanio

o mediante compuestos de fósforo, tales como trialquilfosfina y óxido l-metil-fosfolínico.

Los policondensados obtenibles según el procedimiento de la presente invención, especialmente las poliamidoimidas o bien poliésterimidas, se caracterizan por especial estabilidad a la temperatura y son, por lo general, adecuados para su empleo como materiales sintéticos resistentes al calor, por ejemplo, como lacas, láminas y cuerpos conformados. Sus propiedades se pueden variar para los distintos terrenos de empleo mediante modificación de las proporciones estequiométricas, del grado de condensación y mediante adición de materiales de carga, pigmentos y componentes de bajo y alto peso molecular, por ejemplo, para la obtención de lacas para alambres, mediante mezcla con poliésteres, poliéteres y polihidantoínas.

15 Ejemplo 1:

a) 100 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano se funden con 50 g de tolueno y se mezcla con 1 g de una solución al 10 % de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina. Después se calienta a 120° y en porciones se introducen a esta temperatura 37,6 g de fenol.

20 Para completar la formación de isocianurato se agita aún durante 2 horas a 120°. Después se agregan 384 g de fenol, 384 g de cresol, 226 g de caprolactama, 450 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 384 g de anhídrido de ácido trimelítico y la mezcla se calienta en el transcurso de 3 horas a 205-210°. La condensación se efectúa bajo disociación de dióxido de carbono. Se agita

25 aún durante 4 horas a 205-210° y se obtiene una solución viscosa, marrón, de la poliamidoimida. La viscosidad η 20 de una muestra, diluída con cresol a un 15 %, asciende a 980 cP. La parte principal se diluye con fenol/xileno a un contenido en sólidos de un

30 25 % y se emplea para el lacado.

b) Con la solución obtenida según a) se laca en una máquina de lacado de alambres vertical un alambre de 0,7 mm de diámetro. Las condiciones de lacado son las siguientes:

Longitud del horno 4 metros

5 Temperatura del horno 400°C

Toberas de rascado con la siguiente disposición de diámetros:

0,76; 0,78; 0,78; 0,80; 0,80; 0,82

Velocidad de extracción: 6-9 metros por minuto

Aumento del diámetro por el lacado: unos 50 μm

10 Las características más destacadas, determinadas según DIN 46 453, de los alambres lacados así obtenidos son:

Schock térmico: 260°C

Punto de plastificación: 320°C

Dureza de lápiz: 5 H

15 Resistencia al alcohol: 5 H

Por el contrario, una poliamidoimida obtenida sin isocianurato-isocianato aplicada en la forma arriba descrita sobre un alambre de Cu suministra un alambre lacado, que en su temperatura de plastificación se encuentra escasamente por encima de 20 300°C y cuya dureza al lápiz asciende sólo a 3-4 H.

Ejemplo 2:

25 a) 250 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se mezclan con 0,5 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina en 50 g de tolueno y se calienta a 120°C. A esta temperatura se introducen bajo agitación y débil enfriamiento 119 g de una mezcla industrial de un 70 % de m-cresol y un 30 % de p-cresol en el transcurso de 20 minutos. La formación del éster de carbamida y del isocianurato se efectúan en reacción débilmente exotérmica. A continuación se agita aún durante 1,5 horas a 120° y 2 horas a 130°, separándose una 30 parte del tolueno por destilación. Las restantes partes se ex-

traen en vacío y el residuo se recoge en 631 g de cresol. Se obtiene una solución aproximadamente al 27 % del isocianurato con una viscosidad de $\eta_{20} = 3500$ cP y un contenido en isocianato enmascarado de un 4,6 %. El espectro infrarrojo muestra en 1710 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} las bandas características para isocianurato.

b) 100 g de la solución de isocianurato obtenida según a) se calientan con 100 g de fenol, 30 g de cresol, 56,6 g de caprolactama, 112,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 96 g de anhídrido de ácido trimelítico en el transcurso de 7 horas a 205°. La mezcla se agita entonces aún durante 4 horas a esta temperatura y después se diluye con 400 g de fenol y 140 g de xileno a un 25 %. La viscosidad η_{20} de esta solución asciende a 2950 cP y el espectro infrarrojo muestra en 1715 cm^{-1} las bandas características para las imidas.

c) Como descrito en el ejemplo 1, se laca con la solución de la ca un alambre de Cu de 0,7 mm. La velocidad de extracción se puede aumentar a 11 metros/minuto sin que se presente una disminución de las propiedades, que presentan un nivel igual de alto como el alambre fabricado según el ejemplo 1.

Ejemplo 3:

En 100 g de fenol y 30 g de cresol se introducen 68 g de caprolactama, 100 g de la solución de isocianurato al 25 % obtenida según 1 b) y 78,3 g de una mezcla de 80 partes de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes de 2,6-toluilendiisocianato. Después se agregan aún 96 g de anhídrido de ácido trimelítico y la mezcla se calienta en el transcurso de 6 horas a 200°. Se agita aún durante 5 horas a esta temperatura y se obtiene una solución viscosa marrón de la poliamidoimida, que se diluye con 250 g de cresol y 250 g de fenol. Una muestra se aplica sobre

una chapa y se cochura a 250° a una película de laca elástica, clara, que a 1710 y 1770 cm^{-1} muestra las bandas características para las imidas.

Ejemplo 4:

- 5 a) 174 g de una mezcla de 20 partes de 2,6-toluilendiisocianato y 80 partes de 2,4-toluilendiisocianato se mezclan con 50 g de tolueno y 0,35 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina. Después se gotean a 120° 108 g de m-cresol y la mezcla se agita aún durante 3 horas a 120° . A continuación se separa por destilación
- 10 en vacío el restante tolueno. Se obtiene una fusión viscosa con un contenido en isocianato de un 14,1 % y una banda característica para el anillo isocianurato en 1715 cm^{-1} . El producto de reacción se disuelve en 218 g de cresol.
- b) Una fusión de 100 g de fenol, 30 g de cresol, 56,6 g de caprolactama, 50 g de la solución de isocianurato obtenida según a),
- 15 112,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 96 g de anhídrido de ácido trimelítico se calienta en el transcurso de 6 horas a $205-210^{\circ}$. La condensación se efectúa bajo disociación de dióxido de carbono. Se agita aún durante 5 horas a esta temperatura
- 20 y después de agregar 250 g de fenol y 250 g de cresol se obtiene una solución clara de la poliamidoimida. Una muestra de esta solución se cochura sobre una chapa a una película de laca elástica, clara, que en 1715 cm^{-1} muestra las bandas características para las imidas y en 1675 cm^{-1} una banda característica para
- 25 las amidas.

Ejemplo 5:

- a) 3000 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se funden con 600 g de tolueno, se mezcla con 3,0 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina y se calienta a 120° . Después se introducen a esta tempera

tura en porciones 1350 g de caprolactama y la mezcla se agita durante 2 horas a 120° y durante 4 horas a 150°. A continuación se agregan nuevamente 3,0 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina y la fusión se calienta durante otras 6 horas a 150°. Después se vierte el producto de reacción y solidifica al enfriar a una resina incolora frágil. El contenido en isocianato enmascarado asciende a un 11,5 %.

b) 100 g de fenol, 100 g de m-cresol, 70, 45,2 g de caprolactama, 36,3 g del isocianurato obtenido según a), 112,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 96 g de anhídrido de ácido trimelítico se calientan en el transcurso de 3 horas a 205° y después se agita aún durante 4 horas a esta temperatura. Después se diluye con 400 g de fenol, xilenol, solventnafta y xileno a un 25 % y esta solución de poliamidoimida se emplea para lacar un alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro. La disposición de ensayo es la misma como descrito bajo el ejemplo 1. Las propiedades allí descritas se mantienen en este caso hasta una velocidad de extracción de 10 metros/minuto.

Ejemplo 6:

a) En 278 g de 4,4'-diisocianatodifenilpropano, 50 g de xileno y 0,28 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina se gotean a 110° 108 g de una mezcla de 70 partes de m-cresol y 30 partes p-cresol. Se agita aún durante 2 horas a 110°, se diluye con 614 g de cresol y se obtiene una solución marrón clara del isocianurato con un contenido en isocianato enmascarado de un 5,8 %.

b) En 100 g de fenol y 30 g de m-cresol se introducen 56,6 g de caprolactama, 100 g de la solución de isocianurato obtenida según a) y 112,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Después se agregan aún 96 g de anhídrido de ácido trimelítico y la condensación se efectúa después de un tiempo de calentamiento de 3 ho-

ras en el transcurso de 4 horas a 205°. Se diluye aún en caliente con 400 g de xilenol y 140 g de solventnafta y se obtiene una solución al 25 % de la poliamidoimida con una viscosidad de η_{20} de 4400 cP.

- 5 c) En una máquina de lacado de alambre de 5 metros de longitud se laca un alambre de 1,0 mm de diámetro. Las demás condiciones son:

Temperatura del horno

- 10 debajo 400°C
 arriba 500°C

Disposición de las toberas 1,04, 1,06, 1,08, 1,10, 1,12, 1,12
Incremento del diámetro por el lacado 55-65 mm.

- Hasta una velocidad de extracción de 20 metros/minuto se obtiene un lacado del alambre de excelentes propiedades y una temperatura de plastificación superior a 330°C.
- 15

Ejemplo 7:

- a) 250 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se mezclan con 0,5 g de bis-(dimetilaminoetil)-metilamina en 50 g de tolueno y se calienta a 120°C. A esta temperatura se introducen bajo agitación y ligero enfriamiento 119 g de una mezcla industrial de un 70 % de m-cresol y un 30 % de p-cresol en el transcurso de 20 minutos. La formación del éster carbamídico y del isocianurato se efectúan en reacción débilmente exotérmica. A continuación se agita aún durante 1,5 horas a 120° y durante 2 horas a 130°, con lo que se separa por destilación una parte del tolueno. Las restantes partes se extraen en vacío y el residuo se recoge en 631 g de cresol. Se obtiene una solución aproximadamente al 25 % del isocianurato con una viscosidad de $\eta_{20} = 3500$ cP y un contenido en isocianato enmascarado de un 4,6 %. El espectro infrarrojo muestra en 1710 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} las bandas características para
- 20
- 25
- 30

el isocianurato.

5 b) En una solución de 31 g de etilenglicol en 290 g de cresol se introducen a 120° 105 g de la solución de isocianurato obtenida según a) y 100 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. La mezcla se agita aún durante 1 hora a 120°, después se agregan 192 g de anhídrido de ácido trimelítico y la temperatura se aumenta en el transcurso de 9 horas a 205-210°. La condensación transcurre bajo disociación de dióxido de carbono y agua. Se agita aún durante 3 horas a 210° y después de diluir con 220 g de fenol se obtiene una solución viscosa marrón del éster de poliimida. La viscosidad η_{20} de una muestra, diluida con cresol a un 15 %, asciende a 280 cP. La parte principal se diluye con cresol/xileno industrial a un contenido en sólidos de un 25 %.

15 c) 250 partes en peso de esta solución se mezclan con 250 partes en peso de una solución al 30 % de un poliéster de ácido tereftálico en una mezcla de disolventes cresol/xileno 8:2. Se agrega la solución enfriada de 1,5 g de titanato de butilo en 30 g de cresol, que previamente se calentó durante 10 minutos a 120°C. El poliéster empleado se obtiene en forma conocida por calentamiento de 384 g de tereftalato de dimetilo, 93 g de glicol y 46 g de glicerina en presencia de 0,5 g de litargirio como catalizador.

25 En una máquina de lacado de alambres vertical de 4 m de longitud se laca a una temperatura del horno de 400°C dentro de un margen de velocidad de 6 a 10 metros/minuto. Después de seis pasajes del dispositivo de aplicación dotado de toberas rascadoras así como de la cuba de cochuración se obtiene un aumento del diámetro del alambre de Cu de 0,7 mm de grosor de unos 55 mm.

30 El lacado del alambre así preparado presenta en toda

la laca cochurada una temperatura de plastificación superior a 300°C según DIN 46 523. La dureza de lápiz es de 5 H. Este valor disminuye sólo en forma mínima después de un tratamiento en etanol. Baja como máximo en un grado de dureza a 4 H. Para la resistencia a la abrasión según DIN 46 513 se midieron valores de 120 - 150 emboladas dobles. También aquí es reducida la dependencia del grado de cochuración. Si se combinan, por el contrario, el poliéster de ácido tereftálico mencionado con un éster de poliimida, para cuya obtención no se empleó ningún poliisocianato de estructura isocianurato se muestra una fuerte dependencia de la temperatura de plastificación del grado de cochuración. Con una velocidad de extracción de 8 metros/minuto no es posible obtener valores superiores a 300°C. También los valores para la dureza de lápiz y la estabilidad a los disolventes se encuentran como mínimo en un grado de dureza peor. Lo mismo vale para la resistencia a la abrasión. No se alcanzan valores de 120-150 emboladas dobles y a velocidades de extracción más altas se aprecia una clara disminución de los valores.

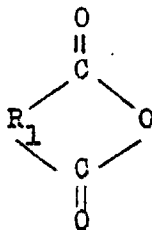
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de policondensados enlazados a través de grupos imida por condensación de anhídridos de ácidos policarboxílicos con poliisocianatos y lactamas o polioles, caracterizado porque una parte de los poliisocianatos se emplean en forma de isocianuratos sustituidos por grupos isocianatos enmascarados.

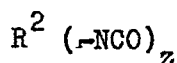
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean lactamas con como mínimo 4 miembros de anillo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos de anhídrido carboxílico se emplean compuestos de fórmula



15 donde R₁ significa un resto alifático, cicloalifático, heterocíclico, alifático-aromático o aromático, en caso dado sustituido, que además de los grupos anhídrido cíclicos está sustituido como mínimo simplemente por un ulterior grupo funcional, tal como un grupo anhídrido cíclico, un grupo carboxilo, carbalcoxi, carbaroxi o SO₃H.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato se emplean poliisocianatos de fórmula general



A handwritten signature or set of initials, possibly 'E', is located in the bottom left corner of the page.

donde R^2 significa un resto alquilo en caso dado sustituido con 1-20 átomos de carbono, un resto arilo con 6-12 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5-12 átomos de carbono, un resto alquil-arilo con 7-20 átomos de carbono y un resto arilo o cicloalquilo conteniendo heteroátomos tales como N, O o S con 5-12 átomos de carbono y Z significa un número entero de 2 - 4, preferentemente 2-3.

5
10
15
20

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como poliisocianatos se emplean mezclas de toluilen-diisocianato, m-fenilendiisocianato, así como condensados fosgenizados de anilina y formaldehído con estructura polifenilén metilénica, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-difeniléter, p-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenil-dimetilmetano, hexametilen-diisocianato o isoforondiisocianato.

15
20

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de enmascaramiento se emplean compuestos hidroxí orgánicos o lactamas.

20
25

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean alcoholes alifáticos o aromáticos o lactamas como mínimo con 4 miembros de anillo.

25
30


8.- Procedimiento según la reivindicación 6-7, caracterizado porque como alcoholes se emplean fenoles y como lactama caprolactama.

25
30

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polioles se emplean alcoholes alifáticos como mínimo con dos grupos OH en la molécula o poliésteres oligómeros como mínimo con un 3 % de grupos OH.

30

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un 1-60 % de los grupos isocianato se presentan como isocianato-isocianuratos enmascarados.



11.- Procedimiento para la obtención de policondensados enlazados a través de grupos imida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 SET. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

[Handwritten signature]
El Director
de Investigación y Desarrollo

[Handwritten initials]