

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

6 NOV. 1978

NUMERO	459486	(10) A1
FECHA DE PRESENTACION	3 de Junio de 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO			(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CONDENSACION ENTRE- CRUZABLES"				
(71) SOLICITANTE (S) CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Serrano, 150 Madrid-6				
(72) INVENTOR (ES) D. J. de Abajo, D. J. Fontán y D. J. Guisández				
(73) TITULAR (ES) CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS				
(74) REPRESENTANTE D. Javier Trueba Gutierrez				

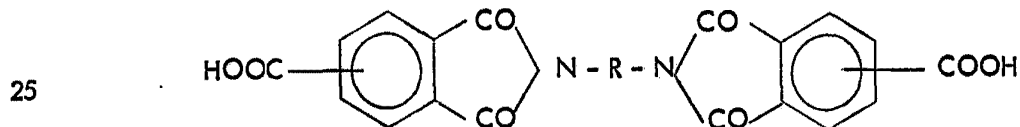


## MEMORIA DESCRIPTIVA

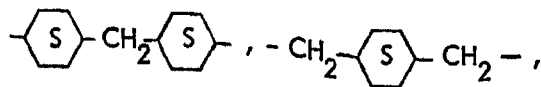
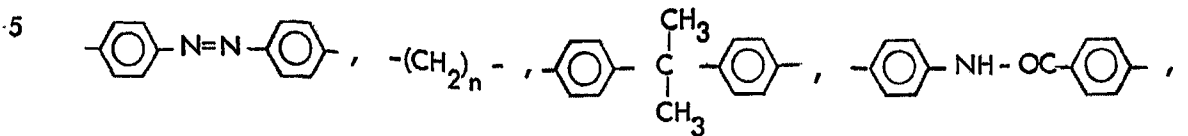
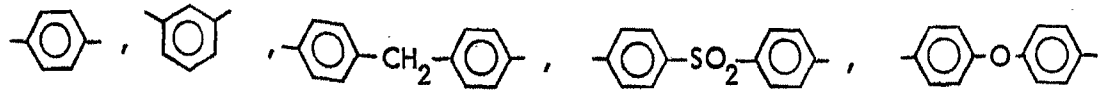
El desarrollo de sistemas orgánicos poliméricos con buena resistencia química y térmica es del mayor interés puesto que pueden ser utilizados favorablemente en aplicaciones específicas de la tecnología moderna. Uno de los procedimientos - que se pueden emplear para mejorar la estabilidad térmica de los materiales poliméricos es el entrecruzamiento químico. Este tipo de entrecruzamiento se logra siempre - que en la estructura del polímero haya puntos reactivos, capaces de combinarse con - compuestos químicos polifuncionales.

El objeto de la presente invención es la preparación de nuevos tipos de polímeros caracterizados por contener en su estructura anillos bencénicos y heterociclos imida unidos mediante grupos funcionales. Se distinguen además por contener grupos hidroxilo libres, mediante los cuales se puede producir un entrecruzamiento efectivo para llegar a polímeros termoestables.

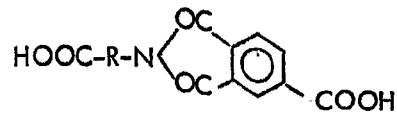
La preparación de estos polímeros se lleva a cabo por técnicas de policondensación a partir de compuestos bifuncionales y polifuncionales, pero siempre empleando exceso de grupos alcohólicos o hidroxílicos. Se pueden utilizar ácidos carboxílicos y sus anhídridos o derivados de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo anhídrido o ácido maléico, ácido fumárico, anhídrido o ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido o anhídrido trimelítico, ácido o anhídrido piromelítico, ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales de cuatro a once átomos de carbono o sus derivados. Se utilizan asimismo ácidos dicarboxílicos o sus derivados con heterociclos en su estructura, principalmente con ciclos imida, de fórmula:



donde R puede ser un resto aromático o alifático, de estructura:

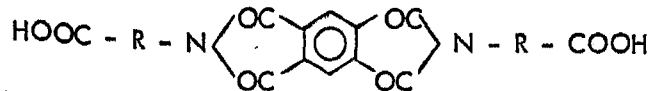


y otros sustituyentes aromáticos o alifáticos semejantes. Acidos dicarboxílicos de fórmula:

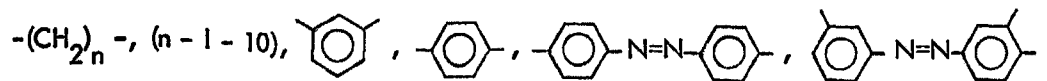


6

25



donde R puede ser un resto alifático o aromático, de estructura:



35

Y otros sustituyentes alifáticos y aromáticos semejantes.

40

Los polímeros hidroxilados se obtienen al hacer reaccionar estos diácidos o sus derivados, o mezclas de ellos, con dialcoholes, difenoles y compuestos polihidroxílicos en proporciones adecuadas para que el peso molecular sea el apropiado de acuerdo con el tipo de aplicación que se persiga. Como dialcoholes se pueden utilizar glicoles alifáticos de dos a doce átomos de carbono, dietilenglicol, trietilenglicol, PEG, glicoles ramificados como el 2 - hidroxipropanol, 3- hidroxibutanol y otros semejantes. Como difenoles pueden utilizarse pirocatequina, resorcina o hidroquinona, 4,4' - dihidroxidifenilo, 4,4' - dihidroxibenzofenona, 4,4' dihidroxidifenilmetano, 3,3' - dihidroxidifenilmetano, 4,4' - dihidroxidifenilpropano, 4,4' - dihidroxidifenilsulfona, 4,4' - dihidroxietildifenoxipropano y otros semejantes. Junto con estos dialcoholes entran a reaccionar compuestos químicos polihidroxilados con al menos tres grupos hidroxilo libres, como el propanotriol, pentaeritritol, novolacas de bajo peso molecular,

45



trimetilolpropano, tris-hidroxiethylisocianurato y otros semejantes o mezclas de ellos.

5                   Nuestro procedimiento se distingue por la utilización de monómeros -  
que sostienen ya preformado el grupo imida, de tal forma que resultan polímeros imídicos en una sola fase, superando de esta forma los problemas que encierra la obtención  
de polímeros heterocíclicos de condensación por las técnicas en dos pasos. Mediante  
la técnica en dos pasos siempre es necesaria una etapa de ciclodeshidratación, a alta  
temperatura, con riesgos de formación de burbujas y degradación hidrolítica. Además,  
la posibilidad de utilizar monómeros dicarboxílicos ofrece la ventaja de llevar a cabo  
la policondensación de acuerdo con las técnicas más sencillas y sin necesidad de utili-  
10                   zar equipo especial ni catalizadores especiales distintos de los propios de las reaccio-  
nes de esterificación.

                  Como es normal en la aplicación de polímeros termoendurecibles, el  
entrecruzamiento se produce en el momento de la transformación mediante la aplicación  
de calor. El procedimiento se refiere a polímeros de condensación con grupos hidroxilo  
15                   libres, por tanto se pueden utilizar como agentes entrecruzantes todos aquellos compues-  
tos químicos bifuncionales o polifuncionales capaces de reaccionar con los grupos -OH.  
Las funciones más apropiadas para esta reacción son ácidos, ésteres, isocianatos, alcó-  
xidos, acetatos, anhídridos de ácido, y otras de reactividad comparable frente al gru-  
po hidroxilo. De todos estos posibles compuestos los que mejores posibilidades ofrecen  
20                   desde el punto de vista práctico son aquellos que al reaccionar con los puntos activos  
del polímero lineal no dan lugar a productos secundarios, o en el caso de darlos, que  
sean fácilmente eliminables por vía térmica y que no actúen como agentes de degrada-  
ción química a través de procesos oxidativos o de rotura de enlaces.

                  La obtención de los polímeros mediante este procedimiento se puede efec-  
25                   tuar en una sola operación, tanto si se utilizan los diácidos-imida previamente sinteti-  
zados y aislados como especies químicas puras, como si se añaden en primer lugar las  
materias primas para su síntesis, que se puede llevar a cabo de acuerdo con las patentes  
española 384.924 y 407.116. En cualquier caso la policondensación se lleva a cabo  
a partir de una mezcla de ácidos dicarboxílicos de los ya mencionados anteriormente o  
30                   sus derivados, dialcoholes y polialcoholes, entrando estos últimos con un exceso de -  
10-50% molar, y catalizadores de esterificación. La reacción se lleva a cabo en pre-  
sencia de disolventes de alto punto de ebullición y elevada polaridad, bajo atmósfera



de gas inerte y a temperatura de 100 - 250°C.

5 Los disolventes son preferentemente aromáticos, como tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, difeniléter, m-cresol, ácido cresílico, o-clorofenol y mezclas de ellos; o disolventes muy polares, como dimetil-formamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona y otros semejantes o mezcla de ellos y mezclas de ellos con disolventes aromáticos en distintas proporciones.

El tiempo de reacción puede variar de seis a veinticuatro horas dependiendo de la temperatura y de los valores finales de índice de ácido que se pretendan alcanzar.

10 Una vez finalizada la poliesterificación se añade a la masa fundida un disolvente, de tipo aromático o polar como cualquiera de los mencionados anteriormente y en particular m-cresol o ácido cresílico junto con hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos aromáticos halogenados, en cantidad suficiente para obtener una disolución de concentración 20 - 40%.

15 Con el fin de dar una descripción más detallada del procedimiento y para que pueda ser más fácilmente comprendido el objeto de esta patente, daremos a continuación algunos ejemplos con fines puramente ilustrativos:

#### Ejemplo 1

20 En un reactor equipado con agitación mecánica central, termómetro, entrada de gases y columna de rectificación en cuya salida se ha conectado un condensador, se introducen 384 partes del anhídrido del ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, 130 partes de ácido aminoetanoico y 1.200 partes de m-cresol, agitando durante 4 horas a 120-180°C bajo una débil corriente de Nitrógeno. A continuación se añaden 84 partes de ácido 1,4-benzenodicarboxílico, 114 partes de 2,2-bis(p-hidroxifenil) propano, 261 partes de tris-hidroxi-etil-isocianurato y 92 partes de propanotriol, y se calienta de 180 a 230°C durante siete horas, con agitación y bajo una débil corriente de nitrógeno. Cuando la mezcla se ha enfriado se añaden 1.000 partes de una mezcla de m-cresol/xileno obteniéndose una disolución de color rojo. Una muestra seca del polímero resultante muestra un índice de ácido de 11,7 y un valor de índice de hidroxilo de 134.

30

A una muestra de 100 gramos de la disolución que resulta en la reacción se añaden 10 mls. de una disolución al 10% de titanato de butilo en m-cresol y



la mezcla se utiliza para el recubrimiento de placas de acero por inmersión. Las placas recubiertas se someten a un calentamiento en estufa de acuerdo con el siguiente programa : 2 horas a 120°C, 1 hora a 100° y 30 minutos a 220°C. El recubrimiento que resulta es insoluble en disolventes orgánicos y en un ensayo termogravimétrico no pier

5

### Ejemplo 2

En un reactor idéntico al del ejemplo 1 se mezclan 218 partes de dianhídrido del ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, 178 partes de ácido 2-aminopropanoico y 1.200 partes de m-cresol agitando durante 4 horas a 120-180°C bajo una débil corriente de nitrógeno. A continuación se añaden 84 partes de ácido 1,4-benceno

10

dicarboxílico, 114 partes de 2,2-bis (p-hidroxifenil) propano, 130 partes de tris-hidroxi-etilisocianurato y 46 partes de propanotriol y se calienta de 180 a 230°C durante 8 horas, con agitación y bajo una débil corriente de nitrógeno. Cuando la masa se ha enfriado se añaden 700 partes de una mezcla de cresol-xileno obteniéndose una disolución de color rojo. Una muestra seca del polímero resultante tiene un índice de ácido de -

15

Un recubrimiento obtenido en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 1 resulta insoluble en los disolventes orgánicos y en un ensayo termogravimétrico no experimenta pérdida de peso por debajo de 350°C.

20

### Ejemplo 3

Un reactor de las características de los ejemplos anteriores se carga con 114 partes de anhídrido del ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, 59 partes de diaminodifenilmetano, 13,1 partes de ácido 6-amino caproico y 400 partes de m-cresol, agitado a continuación durante 5 horas de 100 a 180° bajo una débil corriente de N<sub>2</sub>. Cuando la temperatura baja de nuevo a 100°C se añaden 142 partes de tris-hidroxi-etilisocianurato, 51 partes de monoetilenglicol y 150 partes de tereftalato de dimetilo, junto con 100 partes de m-cresol y se calienta de nuevo bajo nitrógeno desde 100 a 200°C durante 10 horas, al final de las cuales se diluye la mezcla de reacción con 200 partes de una mezcla xileno/m-cresol.

25

30

Una muestra precipitada de la resina final tiene un índice de ácido de 10 y un índice de hidroxilo de 105. Un barniz elaborado a partir de esta resina en las condiciones del ejemplo 1 dio lugar a un recubrimiento duro y flexible, insoluble en

los disolventes orgánicos y que en un ensayo termogravimétrico no pierde peso por debajo de 390°C.

## REIVINDICACIONES

5

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

10 1) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CONDENSACION ENTRECruzABLES", caracterizado porque se utilizan como materias primas dialcoholes y polialcoholes y mezclas de ácidos dicarboxílicos o sus derivados, en los que intervienen ácidos dicarboxílicos con grupos imida preformados, con exceso de funciones químicas hidroxilo comprendidas entre el 10% y el 50% molar.

15 2) Un procedimiento, según reivindicación 1, y caracterizado además porque en la estructura química de los productos de partida hay, además de otras funciones químicas, anillos bencénicos, cadenas alifáticos de distinta longitud y ciclos imida preformados o los elementos químicos necesarios para que se formen en la reacción.

20 3) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado además porque en la formulación inicial, además de otros productos carboxilados e hidroxilados del tipo de los posibles mencionados en la reivindicación 1, intervienen diácidos carboxílicos con ciclos imida, o los productos de partida necesarios para su obtención, o mezclas de todos ellos en distintas proporciones.

25 4) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracterizado además porque la reacción de policondensación se lleva a cabo en una sola etapa, en un tiempo de 6 a 24 horas a temperatura entre 100-250°C en presencia de un disolvente preferentemente aromático, como tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, difeniléter, m-cresol, ácido cresílico, o-clorofenol y mezclas de ellos; o disolventes muy polares, como dimetil-formamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxilo, N-metilpirrolidona y otros semejantes o mezclas de ellos y mezclas de ellos con disolventes aromáticos en distintas proporciones y de un catalizador de esterificación, bajo corriente de gas inerte.

30

5) Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, y caracteriza-



do además porque la disolución que resulta al final de la reacción de polimerización, se diluye con un disolvente del tipo de los mencionados en la reivindicación anterior hasta un contenido en sólido del 20 al 40%, y puede ser aplicado como recubrimiento de superficies metálicas si se le añade un entrecruzante, reactivo frente a los grupos hidroxilo, y se le somete a un tratamiento térmico de curado adecuado.

5

6) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CONDENSACION ENTRECruzABLES", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 8 páginas escritas por una sola cara.

