

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 470**

51 Int. Cl.:
C08G 73/14 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830751 .1**
96 Fecha de presentación: **20.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1963400**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Procedimiento de producción de poliamidoimidas con función ácida**

30 Prioridad:
21.12.2005 US 314267

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

73 Titular/es:
ALTANA ELECTRICAL INSULATION GMBH
ABELSTRASSE 45
46483 WESEL, DE

72 Inventor/es:
MURRAY, Thomas J. y
MEISTER, Philip R.

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 378 470 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de poliamidoimidas con función ácida

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento con base de poliamidoimida (PAI) y, más particularmente, a aquellas composiciones de revestimiento que tienen un exceso de funcionalidad carboxilo.

- 5 Las composiciones resinosas de revestimiento en forma de barnices y esmaltes, y en las que, para facilidad de aplicación, el polímero es disuelto en solventes compatibles, son bien conocidas. Las composiciones de poliamidoimida se describen, por ejemplo, en la patente US No. 4.259.221.

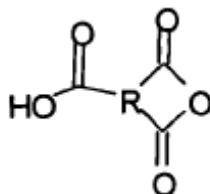
- 10 Entre las composiciones de revestimiento más útiles están aquellas basadas en poliamidoimidas. Las composiciones de revestimiento de poliamidoimida forman películas flexibles y duraderas, y son particularmente útiles como esmaltes, barnices, adhesivos para laminados, revestimientos antiadherentes, pinturas, etc. Estas composiciones destacan especialmente por su capacidad de alta temperatura ($\approx 220^{\circ}\text{C}$ (430°F)), a largo plazo. Además, las composiciones son útiles también en aplicaciones de aislamiento eléctrico (tal como para esmaltes de alambres magnéticos) y como revestimientos antiadherentes para utensilios de cocina.

- 15 Hasta ahora, las poliamidoimidas han sido preparadas usando solventes orgánicos relativamente caros, lo que ha hecho económicamente inviable el uso de revestimientos de amidoimida. El alto nivel de VOC producidos por los solventes orgánicos ha sido también un factor en la limitación de su uso.

Breve resumen de la invención

- 20 Como un ejemplo de preparación de poliamidoimida, se hace reaccionar un anhídrido carboxílico con una amina orgánica primaria para formar un prepolímero de amidoimida. A continuación, este prepolímero se hace reaccionar con un poliisocianato para producir un polímero bloque de peso molecular relativamente alto que, en solución, proporciona una formación de película y otras características inherentes deseables en las poliamidoimidas.

- 25 Se usan una diversidad de anhídridos carboxílicos en la fabricación de poliamidoimidas. Estos incluyen, pero no están limitados a: anhídrido trimelítico (TMA); anhídrido 2,6,7-naftalen tricarboxílico; anhídrido 3,3',4-difenil tricarboxílico; anhídrido 3,3',4-benzofenon tricarboxílico; anhídrido 1,3,4-ciclopentan tetracarboxílico; anhídrido 2,2',3-difenil tricarboxílico; anhídrido difenil sulfon 3,3',4-tricarboxílico; anhídrido difenil isopropiliden 3,3',4-tricarboxílico; anhídrido 3,4,10-perilen tricarboxílico; anhídrido de éter de 3,4-dicarboxifenil 3-carboxifenilo; anhídrido etilen tricarboxílico; anhídrido 1,2,5-naftalen tricarboxílico. Los materiales ácidos tricarboxílicos se caracterizan por la fórmula:

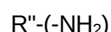


en la que R es un radical orgánico trivalente.

Las poliaminas útiles en la conexión anterior son bien conocidas en la técnica, y pueden ser expresadas por la fórmula:

- 35
$$\text{XR}''\text{--}(\text{--NH}_2)_n$$

en la que R'' es un radical orgánico, X es hidrógeno, un grupo amino o un grupo orgánico, incluyendo aquellos que contienen al menos un grupo amino y n tiene un valor de 2 o más. Las poliaminas pueden ser expresadas también por la fórmula:



- 40 en la que R'' es un miembro seleccionado entre una clase que consiste en radicales orgánicos que tienen al menos dos átomos de carbono (tanto halogenados como no halogenados) incluyendo, pero no limitándose a, por ejemplo, radicales hidrocarbonados de hasta 40 átomos de carbono, y grupos que consisten en al menos dos residuos arilo unidos entre sí por medio de un miembro seleccionado de entre una clase que consiste en un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, -S-, -SO₂-,

45



y -O-. En la fórmula anterior, n tiene, de nuevo, un valor de al menos 2.

5 Las siguientes aminas pueden ser útiles, solas o en mezclas:

p-xilendiamina

bis (4-amino-ciclohexil) metano

hexametilendiamina

heptametilendiamina

10 octametilendiamina

nonametilendiamina

decametilendiamina

3-metil-heptameten diamina

4,4'-dimetilheptameten diamina

15 2,11-diamino-dodecano

1,2-bis-(3-amino-propoxi) etano

2,2-dimetil propilen diamina

3-metoxi-hexametilendiamina

2,5-dimetilhexameten diamina

20 2,5-dimetilheptameten diamina

5-metilnonameten diamina

1,4-diamino-ciclo-hexano

1,12-diamino-octadecano

2,5-diamino-1,3,4-oxadiazol

25 $\text{H}_2 \text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{O}(\text{CH}_2)_2 \text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$

$\text{H}_2 \text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{S}(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$

$\text{H}_2 \text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$

meta-fenilendiamina

para-fenilendiamina

30 4,4'-diamino-difenil propano

4,4'-diamino difenil metano bencidina

4,4'-diamino-difenil sulfuro

4,4'-diamino difenil sulfona

3,3'-diamino difenil sulfona

35 4,4'-diamino difenil éter

2,6-diamino-piridina

bis (4-amino-fenil) dietil silano

bis (4-amino-fenil) difenil silano

bis (4-amino-fenil) fosfina, óxido

5 4,4'-diaminobenzofenona

bis (4-amino-fenil)-N-metilamina

bis (4-aminobutil) tetrametildisiloxano

1,5-diaminonaftaleno

3,3'-dimetil-4,4'-diamino-bifenilo

10 3,3'-dimetoxi bencidina

2,4-bis (beta-amino-t-butil) tolueno tolueno diamina

bis (para-beta-amino-t-butil-fenil)-éter

para-bis (2-metil-4-amino-pentil) benceno

para-bis (1,1-dimetil-5-amino-pentil) benceno

15 m-xililendiamina

polimetilen polianilina

Cualquier poliisocianato, es decir, cualquier isocianato que tiene dos o más grupos isocianato, bloqueado o no bloqueado, puede ser usado en la fabricación de poliamidoimidas. Pueden usarse también, por ejemplo, isocianatos bloqueados, que usan fenoles o alcoholes como constituyente de bloqueo. En general, proporcionan un peso molecular más alto del material final y esto es ventajoso, por ejemplo, en barnices. Por otro lado, los isocianatos no bloqueados proporcionan materiales finales más flexibles. Independientemente de cuál se utilice, debe evaporarse tanto material de bloqueo como sea posible, y no hay ninguna ventaja, desde un punto de vista puramente de reacción, en relación al material usado. Un poliisocianato bloqueado típico es Mondur STM (disponible en Mobay Chemical Company) en el que mezclas de 2,4- y 2,6-tolileno diisocianato se hacen reaccionar con trimetilolpropano, y se bloquea mediante esterificación con fenol en las proporciones de tres moles de isocianato, un mol de trimetilolpropano y tres moles de fenol. Otro poliisocianato bloqueado es Mondur SHTM (disponible en Mobay Chemical Company), en el que los grupos isocianato de diisocianato 2,4-tolileno y 2,6-tolileno mixtos son bloqueados mediante esterificación con cresol. Los poliisocianatos que son útiles solos, o en una mezcla, incluyen:

tetrametilendiisocianato

30 hexametilendiisocianato

1,4-fenilendiisocianato

1,3-fenilendiisocianato

1,4-ciclohexilendiisocianato

2,4-tolilendiisocianato

35 2,5-tolilendiisocianato

2,6-tolilendiisocianato

3,5-tolilendiisocianato

4-cloro-1,3-fenilendiisocianato

1-metoxi-2,4-fenilendiisocianato

40 1-metil-3,5-dietil-2,6-fenilendiisocianato

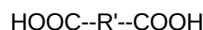
- 1,3,5-trietil-2,4-fenilendiisocianato
- 1-metil-3,5-dietil-2,4-fenilendiisocianato
- 1-metil-3,5-dietil-6-cloro-2,4-fenilendiisocianato
- 6-metil-2,4-dietil-5-nitro-1,3-fenilendiisocianato
- 5 p-xililendiisocianato
- m-xililendiisocianato
- 4,6-dimetil-1,3-xililendiisocianato
- 1,3-dimetil-4,6-bis-(b-isocianatoetil)-benceno
- 3-(a-isocianatoetil)-fenilisocianato
- 10 1-metil-2,4-ciclohexilendiisocianato
- 4,4'-bifenilendiisocianato
- 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato
- 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilendiisocianato
- 3,3'-dietoxi-4,4'-bifenilendiisocianato
- 15 1,1-bis-(4-isocianatofenil) ciclohexano
- 4,4'-diisocianato-difenileter
- 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano
- 4,4'-diisocianato-difenilmetano
- 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilmetano
- 20 4,4'-diisocianato-3,3'-diclorodifenilmetano
- 4,4'-diisocianato-difenildimetilmetano
- 1,5-naftilendiisocianato
- 1,4-naftilendiisocianato
- 4,4',4"-triisocianato-trifenilmetano
- 25 2,4,4'-triisocianato-difeniléter
- 2,4,6-triisocianato-1-metil-3,5-dietilbenceno
- o-tolidin-4,4'-diisocianato
- m-tolidina-4,4'-diisocianato
- benzofenon-4,4'-diisocianato
- 30 biuret triisocianatos
- polimetilenpolifenilenisocianato

35 En general, un ligero exceso molar de anhídrido de ácido carboxílico y poliamina orgánica es calentado desde 200°C (392°F) a 245°C (473°F) en una atmósfera inerte y con un solvente, tal como se ha descrito anteriormente. Esto extrae cualquier agua formada y forma un grupo amidoimida que contiene un prepolímero. A continuación, se añade un poliisocianato y la mezcla se hace reaccionar para formar un prepolímero bloque de amidoimida, que tiene un peso molecular relativamente alto. A continuación, este es curado (por ejemplo, mediante calentamiento) para formar un revestimiento o una película flexible. Como alternativa, el anhídrido carboxílico y la diamina orgánica se hacen reaccionar en relaciones equimolares para proporcionar revestimientos o películas flexibles, esmaltes de alambre,

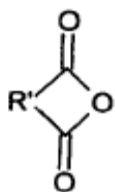
pinturas, laminados adhesivos deseables.

Un segundo procedimiento, más común, implica el uso de cantidades equimolares de anhídrido de ácido carboxílico y diisocianato. El peso molecular del polímero se forma con la evolución de gas CO₂. Típicamente, el polímero es sintetizado en un solvente inerte, tal como NMP o DMF.

- 5 Tal como se divulga, por ejemplo, en la patente US No. 3.817.926, hasta el 75 por ciento en moles del anhídrido carboxílico puede ser reemplazado por un diácido o anhídrido alifático, sustituido o no sustituido, tal como oxálico, maleico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico y dodecanodioico, así como materiales insaturados, incluyendo materiales maleico y fumárico, entre otros. Dichos ácidos se expresan mediante la fórmula:



- 10 en la que R' es un grupo alifático divalente, saturado o insaturado, o uno que contiene un doble enlace carbono-carbono y que tiene de uno a 40 átomos de carbono. Los anhídridos se pueden expresar por la fórmula:



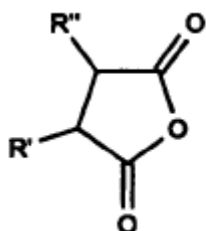
Los solventes orgánicos normales usados para dichos materiales incluyen cresoles o ácido cresílico, fenol, xileno, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida que no sólo tienden a contaminar la atmósfera durante el proceso de curado, sino que, en algunos casos, son tóxicos o inflamables y pueden causar graves quemaduras químicas.

El procedimiento de preparación anterior para poliamidoimidas es solo ejemplar, y otros procedimientos se divulgan en las patentes citadas, así como en la literatura relevante para esta técnica, incluyendo, por ejemplo, New Linear Polymers, Lee et al, McGraw-Hill, 1967.

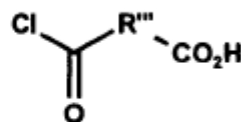
En base a lo anterior, sería altamente deseable, y las características de alta temperatura de las composiciones de revestimiento de poliamidoimida serían comercializadas de manera más plena, si hubiese disponibles solventes más baratos para su uso en la producción de las composiciones.

Se divulga un procedimiento de producción de composiciones de revestimiento de poliamidoimida que contienen sistemas solventes relativamente baratos. Estos sistemas no sólo son económicamente más viables para su uso en las composiciones de formulación de revestimiento, sino que, además, no producen concentraciones indeseables de contaminantes cuando se evaporan durante el curado de una base de resina. Además de minimizar el uso de solventes orgánicos costosos, usados actualmente en la preparación de composiciones de revestimiento de poliamidoimida, una ventaja adicional es la posibilidad de usar un solvente, tal como agua, que no sólo es más barato, sino que, además, es más seguro para el medio ambiente.

Según un aspecto del procedimiento de la invención, las composiciones de revestimiento con base de poliamidoimida tienen un exceso de funcionalidad carboxilo. Los carboxilatos en exceso son incorporados mediante la adición de un producto de condensación de una triamina, y tres equivalentes de anhídrido de triácido o dos equivalentes de un anhídrido de triácido, y un equivalente de un compuesto de fórmula



y/o de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido (incluyendo un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo aromático o alifático, sustituido o no sustituido. Los carboxilatos libres son neutralizados con una amina terciaria permitiendo una reducción en agua (o solventes alternativos) que es,

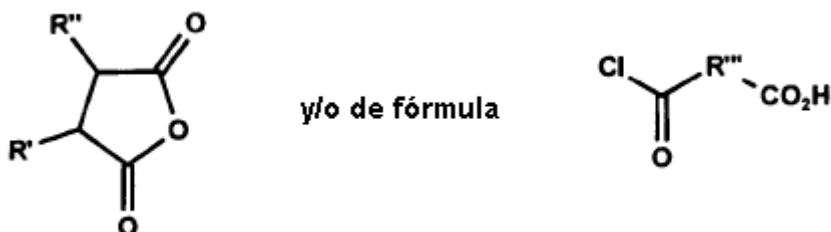
típicamente, no compatible con las resinas poliamidoimida.

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción detallada ilustra la invención a modo de ejemplo y no a modo de limitación. Esta descripción permitirá a un experto en la materia realizar y usar la invención, de manera clara, y describe diversas realizaciones, adaptaciones, variaciones alternativas y usos de la invención, incluyendo el que los presentes inventores consideran en la actualidad que es el mejor modo de llevar a cabo la invención. Debido a que podrían realizarse diversos cambios en las construcciones anteriores, sin alejarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior o mostrada en los dibujos adjuntos se interprete como ilustrativa y no en un sentido limitativo.

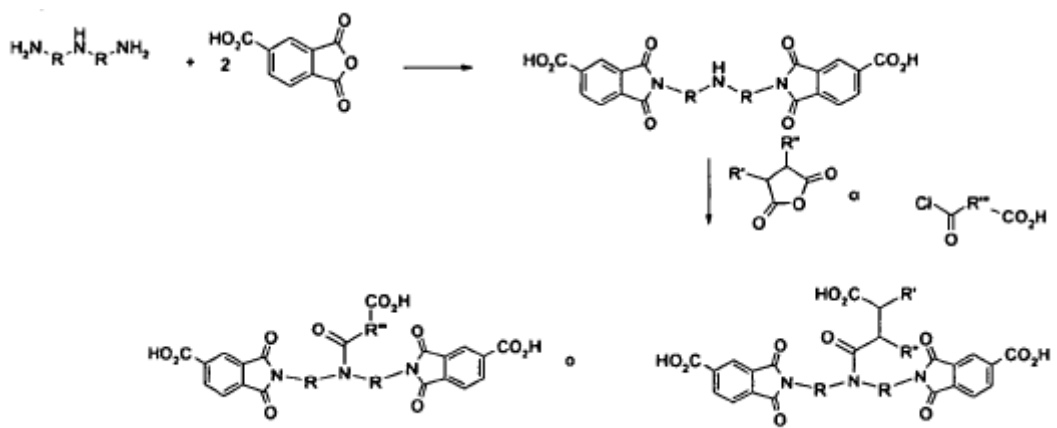
En primer lugar, una triamina se hace reaccionar con dos a tres equivalentes de un anhídrido de triácido. La triamina puede ser alifática, aromática o una mezcla de ambas. La triamina puede comprender dos aminas primarias y una o más aminas secundarias. Los ejemplos de triaminas aceptables incluyen, pero no se limitan a, dietilentriamina (DETA), dipropilentiamina (DPTA) y 4,4'-diaminodifenilamina (DADPA). El anhídrido de triácido puede incluir también un triácido, tal como ácido trimelítico, que puede ser deshidratado a anhídrido trimelítico. Otra sustitución puede ser un cloruro de ácido de anhídrido de triácido, tal como cloruro de ácido trimelítico.

En primer lugar, el anhídrido de triácido reacciona con las dos aminas primarias en la triamina. Un compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido, (que incluye un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido, tal como anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico o cloruro de tereftaloilo, es usado para reaccionar con la amina secundaria, después de que las dos aminas primarias se hacen reaccionar con el anhídrido de triácido.

La ecuación de reacción se muestra a continuación:

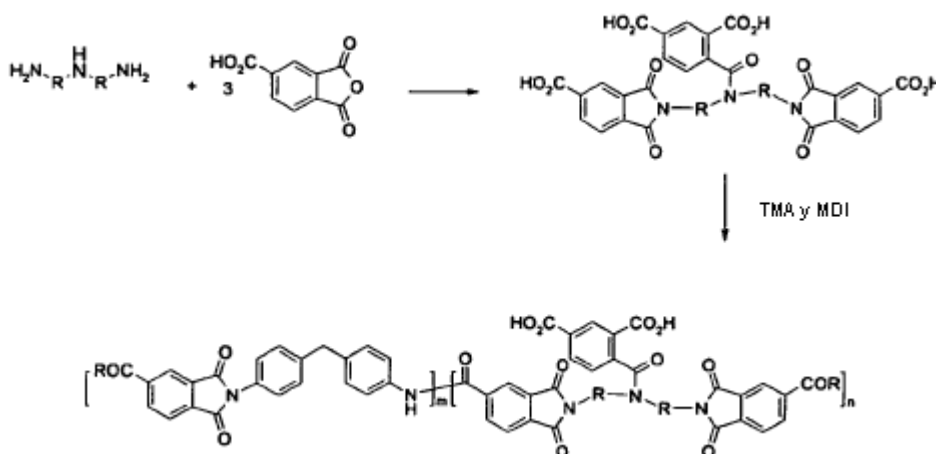


en las que R es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido, R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido, (incluyendo un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido.

En una síntesis PAI típica que implica un diisocianato y un anhídrido de triácido, se usa una relación molar 1:1 de diisocianato y anhídrido de triácido. Los aductos de triamina / anhídrido de triácido, mostrados anteriormente, pueden reemplazar una fracción molar 10-90 de anhídrido de triácido en una relación 1:1 típica de anhídrido de triácido a diisocianato. A continuación, la solución resultante es calentada a entre 80-200°C (176 a 392°F) para aumentar el peso molecular del polímero y la viscosidad resultante.

Un segundo procedimiento para conseguir el mismo polímero es convertir dos de los grupos ácido de monómero anteriores a cloruros de ácido. Esto puede conseguirse con reactivos tales como cloruro de tionilo o cloruro de fosforilo. En una síntesis PAI típica, que implica una diamina y un cloruro de ácido de anhídrido de triácido, se usa una relación molar 1:1 de diamina y cloruro de ácido de anhídrido de triácido. Los monómeros resultantes, mostrados anteriormente, pueden sustituir una fracción molar 10-90 del cloruro de ácido de anhídrido de triácido en una relación 1:1 típica de cloruro de ácido de anhídrido de triácido a diamina. A continuación, la solución resultante es agitada a temperatura ambiente para aumentar un peso molecular del polímero y la viscosidad resultante.

A continuación, se muestra la reacción entre 3 moles de TMA y una triamina. A continuación, el producto de condensación reemplaza una parte de la TMA en su reacción con metilfenilendiisocianato (MDI). A continuación, se obtiene el polímero de poliamidoimida resultante junto con otros derivados.

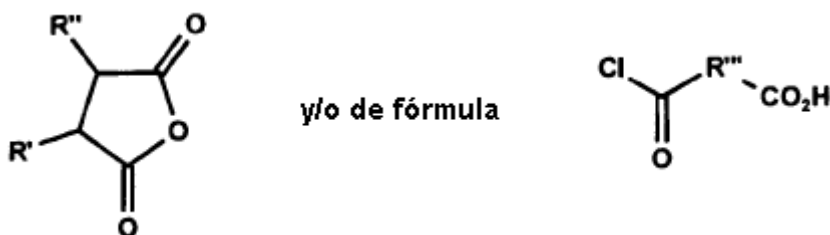


Las aminas o materiales que contienen grupos amina útiles en la reducción del material polimérico en agua son, preferentemente, aminas terciarias e incluyen, entre otras, dimetiletanolamina, trietanolamina, fenilmetiletanolamina, butildietanolamina, fenildietanolamina, feniletilmetanolamina, metildietanolaminas y trietilamina. Las aminas secundarias son también útiles. Las presentes composiciones de revestimiento son preparadas en una amplia gama de contenidos sólidos para adaptarse a una aplicación particular, consistente con una facilidad y capacidad de revestimiento. Generalmente, el contenido de sólidos está en el intervalo 10-40% en peso de los sólidos, o incluso más desde un punto de vista práctico.

Resumiendo la presente invención, la siguiente lista y sus miembros son realizaciones preferentes de la presente invención:

A. Un procedimiento de producción de resina de poliamidoimida (PAI) que comprende:

hacer reaccionar un anhídrido de triácido con un diisocianato, en el que el 10-90% mol del anhídrido de triácido es reemplazado con un producto de condensación de una triamina con dos equivalentes de un anhídrido de triácido y un equivalente de un compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido, (incluyendo un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido.

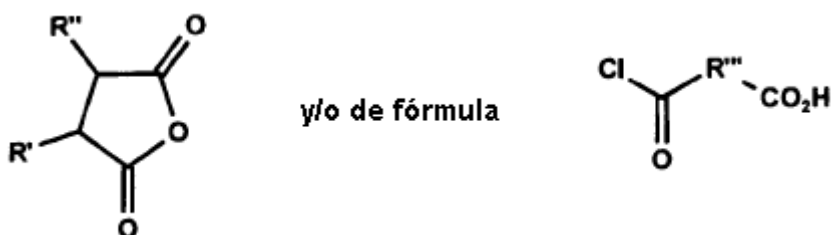
B. El procedimiento del miembro A de la lista, en el que el anhídrido de triácido y diisocianato se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares.

C. El procedimiento del miembro A de la lista, en el que al anhídrido de triácido es anhídrido trimelítico (TMA).

D. El procedimiento del miembro A de la lista, el diisocianato es metilendifenilisocianato (MDI).

E. El procedimiento del miembro A de la lista, en el que la triamina es una triamina alifática o aromática que comprende dos aminas primarias y al menos una amina secundaria.

5 F. El procedimiento del miembro A de la lista, en el que el compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido, (que incluye un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido, es seleccionado de entre el grupo que consiste en un anhídrido, un cloruro de ácido y sus combinaciones.

15 G. El procedimiento del miembro E de la lista, en el que la triamina es seleccionada de entre el grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), diaminodifenilamina (DADPA) y sus combinaciones.

H. El procedimiento del miembro F de la lista, en el que el anhídrido es seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico y sus combinaciones.

I. El procedimiento del miembro F de la lista, en el que el cloruro de ácido es cloruro de tereftaloilo.

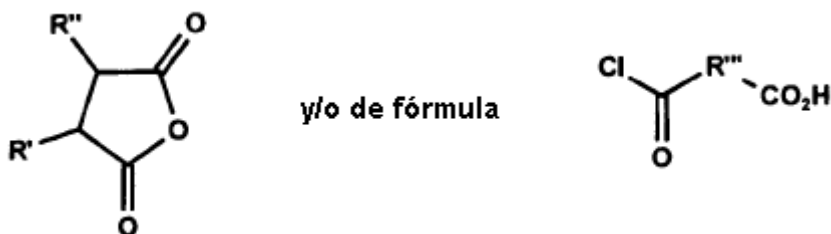
20 J. El procedimiento del miembro A de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina con el anhídrido de triácido es la reacción de una o más de entre dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA) y diaminodifenilamina (DADPA) con aproximadamente 3 equivalentes de anhídrido trimelítico (TMA).

K. El procedimiento del miembro J de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina y el anhídrido de triácido es formado in situ.

25 L. El procedimiento del miembro J de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina y el anhídrido de triácido es producido de manera separada, previamente a realizar la resina de poliamidoimida.

O. Un procedimiento de producción de resina de poliamidoimida, que comprende:

hacer reaccionar cloruro de ácido de anhídrido de triácido con una diamina, en el que el 10-90% mol de cloruro de ácido de anhídrido de triácido es reemplazado con un producto de condensación de una triamina con dos equivalentes de un anhídrido de triácido y un equivalente de un compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido, (grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido.

P. El procedimiento del miembro Q de la lista, en el que los grupos ácidos son convertidos a cloruros ácidos.

40 Q. El procedimiento del miembro P de la lista, en el que el cloruro de ácido de anhídrido de triácido y la diamina se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares.

R. El procedimiento del miembro P de la lista, en el que, en el producto de condensación de una triamina y un anhídrido de triácido, la triamina se hace reaccionar con aproximadamente tres equivalentes del anhídrido de triácido.

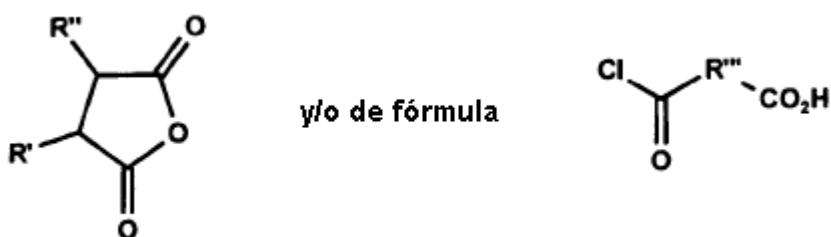
S. El procedimiento del miembro 16 de la lista, en el que el cloruro de ácido de anhídrido de triácido es cloruro de ácido trimelítico.

5 T. El procedimiento del miembro O de la lista, en el que la diamina es metilendifenilamina (MDA).

U. El procedimiento del miembro O de la lista, en el que la triamina es una triamina alifática o aromática que comprende dos aminas primarias y al menos una amina secundaria.

V. El procedimiento del miembro U de la lista, en el que la triamina es seleccionada de entre el grupo que consiste en dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA), diaminodifenilamina (DADPA) y sus combinaciones.

10 W. El procedimiento del miembro O de la lista, en el que el compuesto de fórmula



15

en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo sustituido o no sustituido, (incluyendo un grupo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido, es seleccionado de entre el grupo que consiste en un anhídrido, un cloruro de ácido y sus combinaciones.

20 X. El procedimiento del miembro W de la lista, en el que el anhídrido es seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico y sus combinaciones.

Y. El procedimiento del miembro W de la lista, en el que el cloruro de ácido es cloruro de tereftaloilo.

Z. El procedimiento del miembro O de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina con el anhídrido de triácido es la reacción de una o más de entre dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA) y diaminodifenilamina (DADPA) con aproximadamente 3 equivalentes de anhídrido trimelítico (TMA).

25

AA. El procedimiento del miembro Z de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina y el anhídrido de triácido es formado in situ.

BB. El procedimiento del miembro Z de la lista, en el que el producto de condensación de la triamina y el anhídrido de triácido es producido de manera separada, previamente a preparar la resina de poliamidoimida.

30 Ejemplo 1

A160,0 g de ácido acético glacial, añadir 38,4 g (2 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 10,3 g (1 equivalente) de dietilentriamina. Agitar la mezcla resultante bajo una atmósfera de nitrógeno y calentar el lote a una temperatura de reflujo de 110-120°C (230 a 248°F). Mantener durante una (1) hora. Enfriar el lote a temperatura ambiente y permitir que el producto precipite de la solución. Filtrar el producto, lavarlo con etanol y secar el producto en un horno. El producto final era un polvo de color canela. El material fue caracterizado mediante RMN y MS para confirmar la estructura de un aducto bisimida con la amina secundaria no reaccionada.

35

Ejemplo 2

A 160,0 g de ácido acético glacial, añadir 38,4 g (2 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 13,1 g (1 equivalente) de dipropilentriamina. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno. Calentar el lote a una temperatura de reflujo de 110-120°C (230 a 248°F) y mantener durante una (1) hora. Enfriar el lote a temperatura ambiente y permitir que el producto precipite de la solución. Filtrar el producto, lavarlo con etanol y secar el producto en un horno. El producto final era un polvo blanco. El material fue caracterizado mediante RMN y MS para confirmar la estructura de un aducto bisimida con la amina secundaria no reaccionada.

40

Ejemplo 3

A 1.000,0 g de ácido acético glacial, añadir 384,2 g (2 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 297,3 g (1 equivalente) de sulfato de 4,4'-diaminodifenilamina. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno. Calentar el lote a una temperatura de reflujo de 110-120°C (230 a 248°F) y mantener durante tres (3) horas. Enfriar el lote a temperatura ambiente y permitir que el producto se precipite de la solución. Filtrar el producto, lavarlo con metanol y secar el producto en un horno. El producto final era un polvo de color azul oscuro. El material fue caracterizado mediante RMN y MS para confirmar la estructura de un aducto bisimida con la amina secundaria no reaccionada.

Ejemplo 4

A 673,0 g de ácido acético glacial, añadir 387,8 g (3 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 200,1 g (1 equivalente) de sulfato de 4,4'-diaminodifenilamina. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno. Calentar el lote a una temperatura de reflujo de 110-120°C (230 a 248°F) y mantener durante seis (6) horas. Enfriar el lote a temperatura ambiente y permitir que el producto se precipite de la solución. Filtrar el producto, lavarlo con metanol y secar el producto en un horno. El producto final era un polvo de color azul oscuro. El material fue caracterizado mediante RMN y MS para confirmar la estructura de un aducto bisimida con la amida secundaria de anhídrido trimelítico.

Ejemplo 5

A 1.323,0 g de N-metil-2-pirrolidona, añadir 324,8 g (3 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 58,2 g (1 equivalente) de dietilentriamina. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, calentar a 190°C (374°F) y mantener para pérdida de destilado. Enfriar a 60°C (140°F) y añadir a la solución 433,1 g de anhídrido trimelítico y 704,9 g de 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo). Sucesivamente, calentar la solución resultante primero a 95°C (203°F) y mantener una (1) hora, a continuación a 110°C (230°F) y mantener durante una (1) hora y, a continuación, a 120°C (248°F) y mantener hasta que la solución tenga una viscosidad Gardner-Holt de R. Desactivar el lote con 23,1 g de metanol y diluirla con 1.488,2 g de N-metil-2-pirrolidona. Enfriar el lote a 25°C (77°F) y añadir 126,0 g de dimetanolamina. El producto final es un líquido viscoso de color marrón oscuro. Reducir este producto final al 100% con agua. La mezcla resultante fue una solución semi-gelatinosa. El producto podría ser reducido también en solventes tales como éter de glicol EB y acetona para producir una solución clara y homogénea.

La solución de polímero resultante fue revestida sobre un panel de aluminio usando una barra Meyer para conseguir aproximadamente 15-20 µm de espesor de película seca. El revestimiento fue curado en un horno ventilado a 260°C (500°F) durante treinta (30) minutos. Se obtuvo una película de color amarillo, de buena adherencia y calidad de revestimiento.

La solución resultante fue aplicada también a un alambre de cobre 18 AWG que fue revestido previamente con cuatro pasadas de capa de base de poliéster, a una velocidad de 9,14-12,2 m (30-40 pies) por minuto y fue curada en un horno que tenía un intervalo de temperatura de 400-500°C (752 a 932°F). La acumulación de aislamiento fue de aproximadamente 78,7-83,3 µm (3,1-3,3 milésimas de pulgada), siendo la capa superior de poliamidoimida de 1,78-2,03 µm (0,7-0,8 milésimas de pulgada) de espesor. Las propiedades de alambre fueron equivalentes a la muestra de control que no tenía la funcionalidad ácida inherente en el esqueleto del polímero.

Ejemplo 6

A 1.812,0 g de N-metil-2-pirrolidona, añadir 597,2 g (3 equivalentes) de anhídrido trimelítico y 106,9 g (1 equivalente) de dietilentriamina. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno, calentar a 190°C (374°F), y mantener para pérdida de destilado. Enfriar la mezcla a 60°C (140°F) y añadir a la solución 298,6 g de anhídrido trimelítico y 648,1 g de 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo). Sucesivamente, calentar la solución resultante primero a 95°C (203°F) y mantener una (1) hora y, a continuación, a 110°C (230°F) y mantener durante una (1) hora y, a continuación, a 120°C (248°F) y mantener hasta que la solución tenga una viscosidad Gardner-Holt de S. Desactivar el lote con 21,2 g de metanol y diluir con 1.368,2 g de N-metil-2-pirrolidona. El producto final es un líquido viscoso de color marrón oscuro. Enfriar el lote a 25°C (77°F) y añadir 282,0 g de dimetanolamina. El producto final es un líquido viscoso de color marrón oscuro. Reducir este producto final al 100% con agua. La mezcla resultante fue una solución líquida que no contiene ni partículas ni material de gel.

La solución de polímero resultante fue revestida sobre un panel de aluminio usando una barra Meyer para conseguir aproximadamente 15-20 µm de espesor de película seca. El revestimiento fue curado en un horno ventilado a 260°C (500°F) durante treinta (30) minutos. Se obtuvo una película de color amarillo, de buena adherencia y calidad de revestimiento, que exhibió una Tg de 253°C (487°F) mediante DSC.

Ejemplo 7

A 1.812,0 g de N-metil-2-pirrolidona, añadir 597,2 g (3 equivalentes) de anhídrido trimelítico, 307,9 g (1 equivalente) de sulfato de 4,4'-diaminodifenilamina, y 200 g de carbonato de sodio. Agitar la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno,

5 calentar a 190°C (374°F), y mantener para pérdida de destilado. Enfriar la mezcla resultante a 60°C (140°F) y añadir a la solución 298,6 g de anhídrido trimelítico y 648,1 g de 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo). Sucesivamente, calentar la solución resultante primero a 95°C (203°F) y mantener una (1) hora, a continuación, a 110°C (230°F) y mantener durante una (1) hora y, a continuación, a 120°C (248°F) y mantener hasta que la solución tenga una viscosidad Gardner-Holt de S. Desactivar el lote con 21,2 g de metanol y diluirlo con 1.368,2 g de N-metil-2-pirrolidona. El producto final es un líquido de color marrón oscuro. Ahora, enfriar a 25°C (77°F) y añadir 282,0 g de dimetanolamina. Reducir el producto final al 100% con agua. La mezcla resultante era una solución que no contenía partículas ni material de gel.

Ejemplo de control 1

10 A 1.323,0 g de N-metil-2-pirrolidona, añadir 539,7 g (1 equivalente) de anhídrido trimelítico y 702,6 g (1 equivalente) de 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo). Sucesivamente, calentar la solución resultante primero a 95°C (203°F) y mantener una (1) hora y, a continuación, a 110°C (230°F) y mantener durante una (1) hora y, a continuación, a 120°C (248°F) y mantener hasta que la solución tenga una viscosidad Gardner-Holt de R. Desactivar el lote con 23,1 g de metanol y, a continuación, diluirlo con 1.488,2 g de N-metil-2-pirrolidona. Enfriar a 25°C (77°F) y añadir 126,0 g dimetanolamina. El producto final es un líquido viscoso de color marrón oscuro y no pudo ser reducido con agua. Una adición de agua resultó en la precipitación del polímero desde la solución, proporcionando un sólido amarillo. Una reducción con éter de glicol EB o acetona proporcionó también una solución turbia con materia particulada.

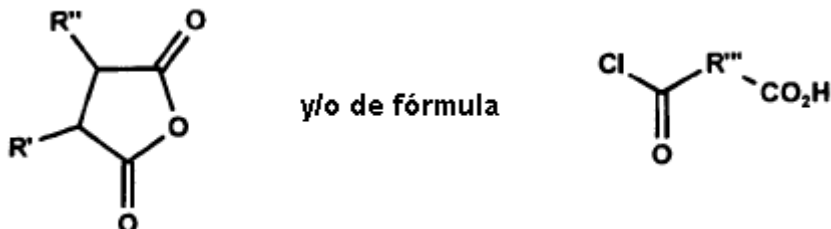
15

En vista de lo anterior, se observará que se han conseguido los diversos objetos y ventajas de la presente invención y se han obtenido otros resultados ventajosos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una resina de poliamidoimida (PAI) que comprende:

hacer reaccionar un anhídrido de triácido con un diisocianato, en el que 10-90% en moles del anhídrido de triácido es reemplazado con un producto de condensación de una triamina con dos equivalentes de un anhídrido de triácido y un equivalente de un compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido (incluyendo un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido.

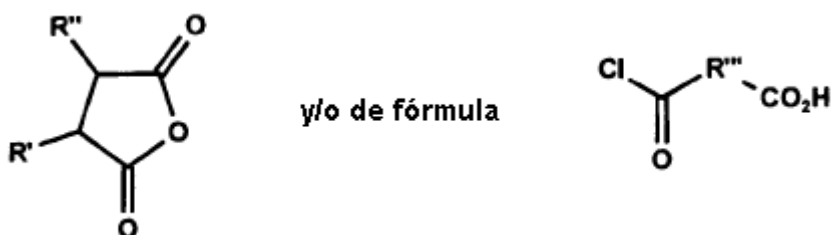
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el diisocianato y anhídrido de triácido se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la triamina es una triamina alifática o aromática que comprende dos aminas primarias y al menos una amina secundaria.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de condensación de la triamina con el anhídrido de triácido es la reacción de una o más de entre dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA) y diaminodifenilamina (DADPA) con aproximadamente 3 equivalentes de anhídrido trimelítico (TMA).

5. Procedimiento de producción de una resina de poliamidoimida que comprende:

hacer reaccionar un cloruro de ácido de anhídrido de triácido con una diamina, en el que el 10-90% en moles del cloruro de ácido de anhídrido de triácido es reemplazado con un producto de condensación de una triamina con dos equivalentes de un anhídrido de triácido y un equivalente de un compuesto de fórmula



en las que R' y R'' es H, un grupo arilo o alquilo, sustituido o no sustituido (incluyendo un grupo anillo arilo 1,2-disustituido); y R''' es cualquier grupo alifático o aromático, sustituido o no sustituido.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los grupos ácidos son convertidos en cloruros de ácido.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el cloruro de ácido anhídrido de triácido y diamina se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el producto de condensación de una triamina y un anhídrido de triácido, la triamina se hace reaccionar con aproximadamente tres equivalentes del anhídrido de triácido.

9. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la triamina es una triamina alifática o aromática que comprende dos aminas primarias y al menos una amina secundaria.

10. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el producto de condensación de la triamina con el anhídrido de triácido es la reacción de una o más de entre dietilentriamina (DETA), dipropilentriamina (DPTA) y diaminodifenilamina (DADPA) con aproximadamente 3 equivalentes de anhídrido trimelítico (TMA).