

356121

PATENTE DE INVENCION

SC 3158
=====



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones -
termoendurecibles a base de amoníaco".

- - - - -

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

- - - - -

El presente invento se refiere a
composiciones termoendurecibles a base de fenoles y
de polianhídridos (o poliácidos) y amoníaco.

Hasta el presente, los polímeros
5. a base de fenoles con una cierta estabilidad térmi-



ca eran resinas denominadas fenólicas^{10.22.1959} obtenidas por condensación de fenoles con aldehidos tales como - formaldehido, furfural.

5. También se han realizado policondensados de fenoles y de polianhídridos [Austral, J. Chem. 12, 643-56 (1959)] pero estos polímeros, preparados con vistas a la realización de semi-conductores, eran impropios para la producción de materias termoestables utilizables en los moldes y los estratificados corrientes.
- 10.

15. Se han descubierto ahora nuevas composiciones, fáciles de utilizar, susceptibles de conformación particularmente bajo forma de moldeo o de estratificados y que, además, por termoendurecimiento, dan origen a materias que poseen una buena estabilidad térmica.

20. Para obtener las composiciones termoendurecibles del invento, se policondensan parcialmente fenoles con polianhídridos (o poliácidos), y después se disuelve este policondensado en una solución acuosa de amoníaco formando así un colodión y se evapora hasta sequedad. Estas composiciones conformadas y termoendurecidas dan origen a objetos termoestables. Las soluciones acuosas amoniacaes del policondensado fenol-polianhídrido son nuevas y constituyen igualmente uno de los objetos del invento.
- 25.

30. Naturalmente, el término policondensado no designa las simples ftaleínas tales como fenolftaleína que es evidentemente soluble en amoníaco, sino que designa productos de condensación muy -

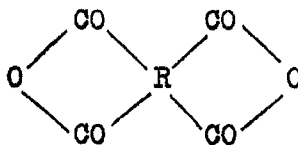


superior. Por otra parte, debe quedar bien entendido que por los términos disolución, disolver, solución, etc., no se designa más que el aspecto exterior de los fenómenos que se producen puesto que, como se rá ilustrado en un ejemplo a continuación, es evidente que se produce de hecho reacción química y no fenómenos puramente físicos entre el amoníaco y el polímero fenolanhídrido (o ácido).

5. Para obtener los productos del invento, se comienza por tanto por policondensar uno o varios mono o polifenoles con uno o varios polianhídridos (o poliácidos).

10. Como fenoles utilizables, pueden citarse el fenol, los cresoles la pirocatequina, la resorcina, la hidroquinona, la hidroantraquinona, los tri hidroxibencenos (1,2,3), (1,3,5), (1,2,4), el trimetilolfenol, los naftoles, los dihidroxi bifenilos, el bis (hidroxi-4 fenil) metano, el bis (hidroxi-4 - fenil)-2,2 propano; las ftaleínas resultan también -
20. apropiadas.

Los polianhídridos utilizables -
tienen por fórmula:



en la cual R es un radical tetravalente que contiene al menos dos átomos de carbono, que puede ser de naturaleza alifática, cicloalifática, heterocíclica o
25.



aromática.

- Más especialmente, R puede ser un radical alifático saturado lineal o ramificado que -
5. tenga de 2 a 4 átomos de carbono, un radical alicíclico saturado de 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo, un radical heterocíclico que contenga al menos uno de los átomos O, N y S, un radical aromático monocíclico o policíclico condensado o un radical aromático policíclico con varios sistemas cíclicos condensados o no, unidos entre sí por enlaces de valencia o por átomos o agrupamientos; los átomos o agrupamientos que pueden unir estos sistemas cíclicos aromáticos pueden ser por ejemplo los átomos de oxígeno y de azufre, los radicales alquilenos que tengan de
10. 1 a 3 átomos de carbono, los agrupamientos - C- , -
" "
-SO₂-, -N=N-, -N=N-, -CO-NY-X-NY-CO-, -CO-O-X-O-CO-
" "
O
" "
O
15. en los cuales X representa un radical alquileno lineal o ramificado que posee menos de 13 átomos de carbono, un radical cicloalquileno de 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo o un radical arileno mono- o policíclico, e Y representa un radical alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono o un radical cicloalquilo o aromático monocíclico o policíclico condensado.
20. Como dianhídridos de los cuales -
25. proviene el radical R, pueden citarse especialmente los siguientes:
- dianhídrido piromélico, dianhídrido polihidropiromélico, dianhídrido-2,3,6,7-naftaleno tetracarboxílico,
30. dianhídrido 3,3',4,4'-difenil tetracarboxílico, dian



- hídrido 1,2,5,6-naftaleno tetracarboxílico, dianhídri
do 2,2',3,3'-difenil tetracarboxílico, dianhídrido -
de bis (dicarboxi-3,4 fenil)-1,2 propano, dianhídri-
do de bis (dicarboxi-3,4 fenil) sulfona, dianhídrido
5. perileno tetracarboxílico-3,4,9,10, dianhídrido de -
éter bis (dicarboxi-3,4 fenílico), dianhídrido etile
no tetracarboxílico, dianhídrido naftaleno tetracar-
boxílico-1,2,4,5, dianhídrido naftaleno tetracarboxí
lico-1,4,5,8, dianhídrido decahidronaftaleno tetracar
10. boxílico-1,4,5,8, dianhídrido dimetil-4,8 hexahidro-1,
2,3,5,6,7 naftaleno tetracarboxílico-1,2,5,6, dianhí
drido dicloro-2,6 naftaleno tetracarboxílico-1,4,5,8,
dianhídrido dicloro-2,7 naftaleno tetracarboxílico-1,
4,5,8, dianhídrido tetracoloro-2,3,6,7 naftaleno tetra
15. carboxílico-1,4,5,8, dianhídrido fenantreno tetracar
boxílico-1,8,9,10, dianhídrido ciclopentano tetracar
boxílico, dianhídrido pirrolidina tetracarboxílico-2,
3,4,5, dianhídrido pirazina tetracarboxílico-2,3,5,6,
dianhídrido de bis (dicarboxi-2,3 fenil)-2,2 propano,
20. dianhídrido de bis (dicarboxi-2,3 fenil)-1,1 etano, -
dianhídrido de bis (dicarboxi-3,4 fenil)-1,1 etano,
dianhídrido de bis (dicarboxi-2,3 fenil) metano, dian
hídrido de bis (dicarboxi-3,4 fenil) metano, dianhí-
drido de bis (dicarboxi-3,4 fenil) sulfona, dianhídri
25. do benceno tetracarboxílico-1,2,3,4, dianhídrido buta
no tetracarboxílico-1,2,3,4, dianhídrido tiofeno te-
tracarboxílico-2,3,4,5, dianhídrido furano tetracarbo
xílico, dianhídrido benzofenonatetracarboxílico, an-
hídridos azo y azoxibenceno tetracarboxílicos, dian-
30. hídridos de los ácidos bis (dicarboxibenzoil)benceno.



Los poliácidos utilizables son - los poliácidos que corresponden a los polianhídridos mencionados.

5. Los policondensados susceptibles de ser disueltos en amoníaco se preparan mediante ca lentamiento de los dianhídridos con los fenoles, con preferencia eliminando el agua formada en el curso de la reacción.

10. En la práctica, es conveniente ope rar como sigue:

15. Se mezclan los dianhídridos (o los tetrácidos correspondientes) con el fenol en un reac tor, Puede añadirse un catalizador tal como ácido - paratoluenosulfónico. En ciertos casos puede operar se sin catalizador, en particular cuando su presen- cia sería perturbadora en el polímero final. Esta - presencia puede en efecto ser la causa de una baja - en la estabilidad térmica. A menudo resulta útil a- ñadir a los reactivos una pequeña cantidad de un di- 20. solvente tal como benceno, capaz de formar un azeó- tropo con el agua, (lo que permite apreciar durante el calentamiento el avance de la reacción midiendo la cantidad de agua que ha sido arrastrada).

25. La proporción de fenol utilizada es superior a 0,5 moles por mol de anhídrido y con - preferencia se halla comprendida entre 1,5 y 3 moles. Un defecto de fenol conduce a un producto que posee propiedades inferiores y hace difícil la agitación - en el curso de la policondensación. Un exceso de fe 30. nol no es nefasto y facilita incluso la agitación du



rante la policondensación, si bien alarga la fase de purificación del polímero.

- Se calienta, preferentemente con agitación, la mezcla fenol-dianhídrido (o tetrácido) a temperaturas comprendidas entre 100 y 400° y convenientemente entre 120 y 250°. Se lleva adelante la reacción hasta la eliminación de más de 0,5 moles de agua por 1 mol de dianhídrido introducido al comienzo y con preferencia 0,9 a 1,5 moles de agua.
5. Cuando se ha utilizado un tetrácido en lugar de un anhídrido, hace falta evidentemente añadir 2 moles de agua a las cifras indicadas. Se prosigue después el calentamiento, eventualmente a presión reducida, a fin de eliminar el exceso de fenol eventualmente presente en el medio. Esto evidentemente solo es válido para los fenoles volátiles. Para los fenoles no volátiles, es preferible evitar el empleo de un exceso de fenol que precisaría una purificación del polímero obtenido. También puede eliminarse el exceso de fenol por medio de un disolvente sin acción sobre el polímero.
- 10.
- 15.
- 20.

- Tras el enfriamiento, se extrae el polímero del reactor. A menudo es cómodo triturar este polímero para reducirlo al estado de polvo a fin de hacerlo más manipulable.
- 25.

- Se añade entonces este polímero a una solución acuosa de amoníaco. También puede prepararse la solución amoniaca de policondensado añadiendo el amoníaco en el reactor que contiene el policondensado, incluso estando este último todavía
- 30.



1950

eventualmente caliente.

La disolución se opera por simple mezcla, con preferencia con agitación, en frío o en caliente.

5. La concentración del amoníaco en el agua y la cantidad de amoníaco acuosa utilizada - están en función de la cantidad y de la concentración del colodión que se desee y también del grado de condensación del polímero que ha de disolverse, es de-
10. cir de la duración y de la intensidad de calentamiento en el curso de su policondensación. Una fuerte - concentración de amoníaco permite tener un colodión más concentrado. Una baja concentración de amoníaco proporciona colodiones de contenido insuficiente pa-
15. ra ser interesantes prácticamente. Es conveniente - utilizar soluciones de amoníaco comerciales, es de- cir, soluciones de densidad del orden de 0,9.

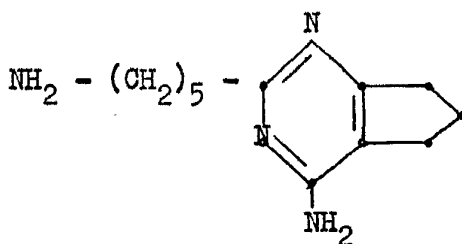
20. Se obtiene así una solución con - la cual se puede por ejemplo revestir superficies, o impregnar tejidos (lo que permitirá la fabricación - de estratificados).

25. Conviene en este caso evaporar el agua y el exceso de amoníaco mediante calentamiento o aplicación de vacío o por ambos medios simultánea- mente. Los productos obtenidos en esta fase son composiciones termoendurecibles. Pueden utilizarse tal cual eventualmente en solución en un disolvente polar o sufrir un tratamiento térmico suplementario. Este tratamiento térmico suplementario es particularmente
30. recomendable en el caso de las composiciones para -



moldeo. Las composiciones termoendurecibles son a -
 continuación calentadas, con preferencia a presión,
 lo que conduce a objetos barnizados, revestidos o -
 estratificados termoestables. Es por lo general sufi
 5. ciente calentar los objetos obtenidos menos de 5, ho-
 ras a temperaturas del orden de 200° a 450° y con pre
 ferencia 280-400°C. El valor de la presión aplicada
 no es un factor crítico.

También puede añadirse a estas -
 10. composiciones antes del calentamiento final, un endu
 recedor. De una manera general, se entiende por endu
 recedor un producto que entraña una reticulación,
 un alargamiento de las cadenas de polímero, o la for
 mación de ramificaciones por reacción con las funcio
 15. nes químicas presentes. Este endurecedor es prefe
 rentemente una poliamina aromática tal como una de -
 las tres fenileno diaminas, diamino-4,4' difenilo, -
 bis (amino-4 fenil) metano, diamino-2,6 piridina, -
 amino-pentil-2 amino-4,5H dihidro-6,7 ciclopenta(d)
 20. pirimidina, de fórmula;



El endurecedor puede igualmente
 estar constituido por formaldehído, isocianatos, he
 xametileno tetramina.

Los ejemplos siguientes, facilita
 25. dos a título no limitativo, ilustran la preparación



1968

y la utilización de las composiciones según el invento.

5. En estos ejemplos se efectúa la prueba de flexión según la norma A.S.T.M. D 790-63, siendo el alcance igual a 50 mm para las pruebas sobre estratificados y de 25,4 mm para las pruebas sobre moldeos.

Ejemplo 1

10. Se caldea progresivamente hasta 180°C una mezcla que contiene:

- 50 g de anhídrido azoftálico
- 36 g de fenol
- 30 cm³ de benceno.

15. Tras 4 horas de calentamiento a 180°C se han eliminado 2,7 g de agua en forma de azeótropo binario agua-benceno.

20. Se caldea a continuación progresivamente el residuo a presión reducida (1 mm Hg) hasta 300°C durante una hora, lo que permite eliminar el fenol excedente. Después de enfriado, el residuo sólido es triturado y se obtiene 64 g de polvo A de punto de reblandecimiento del orden de 245°C.

25. Se disuelven 10 g de este polvo en 40 cm³ de amoníaco (d = 0,92) a 25°C con agitación durante 1/2 horas y después se evaporan el disolvente y el exceso de amoníaco mediante calentamiento de la solución durante 4 horas hasta 160°C a presión reducida progresivamente para alcanzar finalmente 1 mm de mercurio. El residuo sólido es enfriado y triturado
30. en un polvo B que se reblandece en las proximidades



de los 235°.

La diferencia de constitución química entre los dos polímeros se muestra por el detalle que sigue:

5. a) Los polvos A y B fueron calentados durante 1/2 hora de 25 a 350° y después durante 1 hora a 350°; los microanálisis de los dos productos proporcionaron los datos siguientes:
- Polímero A : nitrógeno : 5,31%
- 101 Polímero B : nitrógeno : 10,64%

b) El espectro infrarrojo del polvo B indica la presencia de bandas:

- C = O, amida, a 6,08 μ
- C - O^e, carboxilato, a 6,3 μ y 7,25 - 7,30 μ
- " " " "
- O

que están ausentes en el espectro del polvo A.

15. El polímero B obtenido por calentamiento del polvo B (ver a) presenta las bandas imi-
das a 5,67 y 5,85 μ , los cuales están ausentes del polímero A obtenido por calentamiento del polvo A.

Ejemplo 2

20. Se calienta progresivamente hasta 180° una mezcla que contiene:
- 322 g de anhídrido azoiftálico
 - 188 g de fenol
 - 50 cm³ de benceno,
- eliminando simultáneamente el agua formada en forma de azeótropo binario agua-benceno. Se mantiene en este caso la mezcla a 180° durante 4 horas. Se ha recogido entonces 18,9 g de agua.
- 25.



Se calienta a continuación progresivamente el residuo a presión reducida (0,5 mm de mercurio) hasta 300°, lo que permite eliminar 79 g de fenol que no ha reaccionado.

5. Después de enfriado, se tritura finamente el residuo sólido. El polvo obtenido posee un punto de reblandecimiento del orden de 235°. Se disuelven 75 g de dicho polvo en 175 cm³ de amoníaco acuoso (d= 0,92) a 25° con agitación. La solución es utilizada para impregnar 16 muestras (15 x 15 cm) de tejido de vidrio, del tipo satén, y que posee un peso específico de 308 g/m²; este tejido ha sufrido un desengrasado térmico y un tratamiento mediante γ -aminopropiltriétoxixilano. Se secan a continuación estas muestras a 120° en atmósfera ventilada durante 1 hora y después a presión reducida (15 mm de mercurio) durante 2 horas.
- 10.
- 15.

- Se apilan las muestras y se calienta el conjunto a 330° bajo 2 kg/cm² durante 10 minutos y después a 350° bajo 32 kg/cm² durante 3 horas. El estratificado obtenido contiene en peso 22% de resina. Se constituyen muestras de prueba paralelepípedicas de dimensiones 70 mm x 10 mm (espesor 3 mm. Se mide la resistencia a la flexión a la rotura. El alcance (distancia de los soportes de la muestra durante la aplicación de la presión) es de 50 mm: Esta resistencia es de 50,1 kg/mm². Tras un calentamiento de 192 horas a 300° en estufa ventilada, esta resistencia es de 24,8 kg/mm² y después de 288 horas es de 15,2 kg/mm².
- 20.
- 25.
- 30.



Ejemplo 3

Se opera como en el ejemplo 2:

Se calienta durante 4 horas a 180° una mezcla de

- 200 g de anhídrido azoftálico
- 5. - 117 g de fenol
- 50 cm³ de benceno.

Se recogen 11,4 g de agua y se destilan 38 g de fenol.

10. Se realiza un estratificado en - las mismas condiciones de impregnación y de secado que en el ejemplo 2, pero aquí se calienta el conjunto durante 10 minutos a 330° bajo 2 kg/cm² y después durante 4 horas a 380° bajo 32 kg/cm².

15. El estratificado obtenido contiene en peso 18,2 % de resina y presenta una resistencia a la flexión a la rotura de 64,3 kg/mm². Tras una permanencia de 192 horas a 300°, esta resistencia es aún de 21,4 kg/mm².

Ejemplo 4

20. Se calienta como en el ejemplo 2 una mezcla constituida por:

- 100 g de anhídrido azoftálico
- 58 g de fenol
- 30 cm³ de benceno.

25. Se recogen 6,4 g de agua; tras destilación del fenol, enfriamiento y trituración, se obtienen 134 g de polvo A que se reblandece en las proximidades de los 230°.

30. Se disuelven a 25°, con agitación, 20 g de este polvo en 80 cm³ de amoníaco concentra-



do ($d = 0,92$) y después se eliminan los productos volátiles por calentamiento de la solución hasta 160° a presión reducida progresivamente para alcanzar finalmente 1 mm de mercurio.

5. El residuo sólido es enfriado y triturado hasta lograr un polvo B cuyo punto de reblandecimiento es de 230° aproximadamente.

Se mezclan íntimamente 6,2 g de polvo B y 24,8 g de mica dividida (granulometría : 5 μ) o se realiza un disco según se describe en el ejemplo siguiente. El disco obtenido posee un espesor de 3 mm. Se sacan del mismo probetas paralelepípedicas de dimensiones 30 x 8 x 3 mm con las cuales se efectúan pruebas de resistencia a la flexión a la rotura. El alcance (distancia entre los soportes de la muestra de prueba durante la aplicación de la presión) es de 25,4 mm. Se encuentra una resistencia de 7,6 kg/mm²; tras una permanencia de 126 horas a 300° la resistencia es de 4,18 kg/mm².

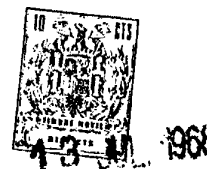
20. Ejemplo 5

Se calienta como anteriormente:

- 322 g de anhídrido azoftálico
- 188 g de fenol
- 50 cm³ de benceno.

25. Se eliminan 17 g de agua y se destilan 75 g de fenol. Se recupera así un polvo A cuyo punto de reblandecimiento es de 220° aproximadamente.

30. Se disuelven 100 g de este polvo a 25° en 200 cm³ de amoníaco ($d = 0,92$) y después -



5. se evapora la solución obtenida a 90° bajo 200 mm - de mercurio durante 4 horas. El producto obtenido - es calentado 16 horas a 300° bajo nitrógeno. Tras - tamizado y triturado, se recupera un polvo E de pun- to de reblandecimiento de 450° aproximadamente.

10. Se introducen 24 g de este polvo en un molde cilíndrico de 76 mm de diámetro. Se ca- lienta el molde 10 minutos a 300° bajo 5 kg/cm² y - después 1 hora a 300° bajo 200 kg/cm². El disco ob- tenido posee un espesor de 3,6 mm y una resistencia a la flexión a la rotura de 3,3 kg/mm².

Ejemplo 6

Se calienta progresivamente una - mezcla constituída por:

15. - 322,2 g de anhídrido azoftálico
 - 188 g de fenol
 - 50 cm³ de benceno,

20. destilado simultáneamente el agua formada en forma - de un azeótropo binario agua-benceno. La temperatu- ra alcanza 190° al cabo de una hora y media y después de 2 horas y media a esta temperatura, se recogen - 17,2 g de agua.

25. Se enfria la mezcla y cuando su - temperatura alcanza 160°, se añade rápidamente, con agitación, 1300 cm³ de amoníaco concentrado (d = 0,92). Tras homogeneización, se obtienen 1638 g de solución amoniacal A.

30. A 159,5 g de solución A, se añade con agitación 2,8 g de metafenileno diamina y se agi- ta aún durante 1 hora.



13 5 1966

- Con la solución final, se impregnan 16 muestras (15 cm x 15 cm) de tejido de vidrio, del tipo satén, que tiene un peso específico de 308 g/m²; este tejido ha sufrido un desengrasado térmico seguido de un tratamiento por γ -aminopropiltriethoxisilano. Se secan las muestras a 100° durante 2 horas en atmósfera ventilada, y después durante 2 horas a presión reducida (50 mm de mercurio) y se las apila en una -ensambladura estratificada.
- 5.
10. Este conjunto se comprime bajo 32 kg/cm² y se calienta así bajo presión durante 2 horas a 370°. El estratificado obtenido tras el enfriamiento contiene en peso 14,8 g de resina y posee una resistencia a la flexión a la rotura de 72,6 kg/mm². -
15. Esta resistencia conserva 64% de su valor primitivo tras una exposición de 96 horas en estufa ventilada mantenida a 300°.
- Ejemplo 7
- a) Se opera según el ejemplo 6 calentando la mezcla de anhídrido, de fenol y de benceno a 185° durante 3 horas y media; se recogen 18 g de agua. - Tras adición de amoníaco, se obtienen 1577 g de una solución S.
- 20.
- b) Se introduce con agitación 1,62 g de bis (amino-4 fenil)metano en 50,75 g de solución S y se agita todo ello durante 1 hora. Con la solución final, se prepara un estratificado de tejido de vidrio según las modalidades indicadas en el ejemplo 2. Este estratificado es calentado a 350° durante 2 horas bajo
- 25.
30. 32 kg/cm². Presenta una resistencia a la flexión a

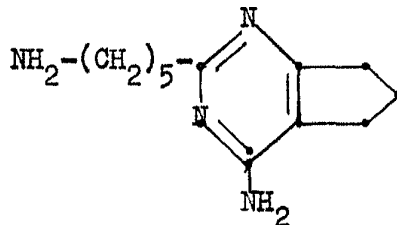


la rotura de 62 kg/mm².

5. c) Se introduce con agitación 1,75 g de -
diamino-3,3' benzidina en 50,75 g de solución S y -
después se calienta la mezcla a 70° agitándola. Con
la solución final, se prepara un estratificado de la
manera indicada en el ejemplo 2 que presenta una re-
sistencia a la flexión a la rotura de 65,6 kg/mm².

10. d) 50,75 g de solución S son puestos en pre-
sencia de 0,89 g de diamino-2,6 piridina durante 1 -
hora. Este colodión conduce a un estratificado que
posee una resistencia a la flexión a la rotura de 53
kg/mm².

15. e) Se agitan 50,75 g de solución S con 1,8
g de (amino-5 pentil)-2 amino-4,5H dihidro-6,7 ciclo-
penta(d) pirimidina de fórmula:



20. Se calienta aproximadamente a 70°
para obtener la solución adecuada para el impregnado
de tejido. Se realiza un estratificado de resisten-
cia a la flexión a la rotura de 60 kg/mm².

Ejemplo 8

Se calienta durante 25 minutos a
210° una mezcla que comprende 21,8 g de anhídrido -
piromélico, 22 g de resorcina, 20 g de benceno y 0,3
de ácido p. toluenosulfónico. El agua eliminada pe



sa 0,4 g. Se añade 120 cm³ de amoníaco ($d = 0,92$) y después se agrega 10,8 g de metafenilenodiamina. Esta solución sirve para preparar un estratificado de resistencia a la flexión a la rotura de 57,8 kg/mm².

5. Ejemplo 9

Se calienta durante 10 horas a 180°C una mezcla de:

- 966 g de anhídrido azoftálico
- 580 g de fenol
- 10. - 50 cm³ de benceno.

En el curso del calentamiento se ha eliminado 57,6 g de agua en forma de azeótropo binario agua-benceno. Por destilación a presión reducida se elimina igualmente el fenol excedente, o sea 238 g.

Después de enfriado, se tritura el residuo y se disuelven 41,5 g del mismo en 105 cm³ de amoníaco ($d = 0,92$). Se impregnan con la totalidad de esta solución 14 hojas de tejido de vidrio utilizadas en el ejemplo 2 de dimensión 12 x 12 cm.

Se secan estas muestras durante 1 hora a 120°C en estufa ventilada y después durante 2 horas a 120° bajo 15 mm de mercurio. Por último se las trata térmicamente durante una hora a 320° en atmósfera de nitrógeno.

Estas muestras son entonces apiladas, puestas bajo prensa de calentamiento y calentadas 5 mm a 330°C. A continuación se aumenta progresivamente en 5 mm la presión para obtener un estratificado cuyo espesor final se fija en 3 mm por



medio de cuñas de espesor. En estas condiciones se prosigue el calentamiento durante 3 horas a 370°C.

5. El estratificado obtenido contiene, en peso, 28,4 % de resina. Presenta una resistencia a la flexión a la rotura de 41 kg/mm². Después de 192 horas a 300°C, esta resistencia es de 37 kg/mm² y después de 504 horas es de 10 kg/mm².

Ejemplo 10

10. Se calienta durante 4 horas a 180°C una mezcla de:
- 100 g de anhídrido azoftálico
 - 116 g de fenol
 - 20 cm³ de benceno
- Se recoge 6,0 g de agua.
15. Se enfría. Cuando la temperatura alcanza 40°C, se añaden 200 cm³ de acetona que disuelve el fenol y la mayor parte del polímero. Esta mezcla es colada entonces en un litro de ciclohexano mantenido a 30°C y se agita durante 1 hora por medio de una turbina giratoria a 8000 V/Mn. El polímero en suspensión es filtrado y después lavado por una mezcla ciclohexano-acetona en proporción volúmetrica 10/1. Se recogen así 130 g de polímero A.
25. Se disuelven 41,5 g de este polvo en 105 cm³ de amoníaco (d = 0,92); se revisten con la totalidad de esta solución 14 hojas de tejido de vidrio utilizadas en el ejemplo 2 de dimensiones 12 x 12. - Se secan estas muestras como en el ejemplo 9. Por último se las trata térmicamente durante 20 mn a 350°C
30. C bajo atmósfera de nitrógeno.



A continuación son apiladas las -
muestras y puestas bajo prensa durante 3 horas a 370°C
a presión, fijándose el espesor final del estratifi-
cado en 3 mm mediante la utilización de cuñas de es-
5. pesor.

El estratificado obtenido contiene
29,9% de resina. Se le somete aún a un tratamiento
térmico de 60 horas a 300°C bajo nitrógeno.

Presenta entonces una resistencia
10. a la flexión a la rotura de 39 kg/mm².

A continuación se somete este es-
tratificado a ensayos de desgaste; tras 192 horas a
300°C, su resistencia a la flexión a la rotura es de
25 kg/mm²; después de 504 horas es de 14 kg/mm².

15. Ejemplos 11 a 14

Se prepara un polímero A idéntico
al del ejemplo 10.

Se disuelven 65 g de este polvo en
165 cm³ de amoníaco (d = 0,92); se revisten con la -
20. totalidad de esta solución 14 hojas de tejido utili-
zado en el ejemplo 2 de dimensiones 15 x 15. Estas
muestras se secan como en el ejemplo 9. Se las tra-
ta térmicamente durante 1 hora a 250°C bajo aire.

Estas muestras son entonces apila-
25. das, puestas bajo prensa de calentamiento y calenta-
das 10 mn a 350°C. Se aumenta a continuación progre-
sivamente en 5 mn la presión hasta 32 kg/cm² y se -
prosigue el calentamiento durante 4 horas a 370°C.

El estratificado obtenido contie-
30. ne en peso 23% de resina y un espesor aproximado de



3 mm.

A partir de este estratificado - se constituyen diversas probetas. La resistencia a la flexión a la rotura es de 68 kg/mm². Se someten estas probetas a una exposición durante 30 mn a muy altas temperaturas y se mide su resistencia a la flexión a la rotura a la temperatura de exposición. Se obtienen los resultados siguientes:

<u>Ejemplo</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
Temperatura de exposición en °C	300	350	400	450
Resistencia a la flexión a la rotura en kg/mm ² .	62,2	52,7	44,4	36,8

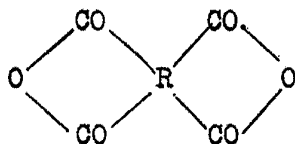
N O T A

10. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente - presentada en Francia con fecha 13 de Julio de 1.967 bajo el número PV. 114.383, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES TERMOEN-



DURECIBLES A BASE DE AMONIACO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones termoendurecibles a base de amoníaco, caracterizado porque se disuelven en amoníaco acuoso, que contiene eventualmente un endurecedor, productos de policondensación entre, por una parte, un mono o polifenol y, por otra parte, un polianhídrido de fórmula,
- 5.



10. en la que R es un radical tetravalente que contiene al menos 2 átomos de carbono, o el poliacido correspondiente.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución resultante se evapora hasta sequedad.
- 15.

3ª.- Procedimiento, para la obtención de composiciones termoendurecibles a base de amoníaco; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



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

13 02 1953

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.,

EXCMO. SEÑOR D. MOISÉS
FERRER Y RUIZ