

SI
C
Sta

608
9

PATENTE DE INVENCION

Ref: SG 3518.



Memoria Descriptiva **378786**

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de composiciones endurecibles de resinas termoestables.

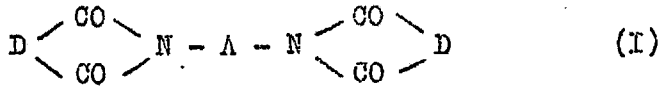
=====

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

=====

En la patente francesa, 1.555.564 se han descrito resinas termoendurecibles obtenidas haciendo reaccionar una N,N'-bis-imida de 3cido dicarboxilico no saturado de f3rmula general:

378786



en la que D representa un radical divalente que contiene un enlace doble carbono-carbono y A es un radical divalente que posee al menos dos átomos de carbono, con una diamina bprimaria de fórmula general:



5. en la que B representa un radical divalente que no posea mas de 30 átomos de carbono. Las cantidades de N,N'-bis-imida y de diamida se eligen de forma que la relación

$$\frac{\text{Número de moles de bis-imida (I)}}{\text{Número de moles de diamina (II)}}$$

10. sea al menos igual a 1; por otra parte se prefiere generalmente que sea inferior a 50. Se obtienen resinas termoestables que resisten notablemente a los esfuerzos térmicos severos.

15. Igualmente se ha indicado en la patente francesa 1.555.564 que la preparación de estas resinas puede efectuarse en masa, calentando los reactivos previamente sometidos a una mezcla íntima, o bien en el seno de un diluyente polar inerte tal como la dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, este último proceso puede utilizarse por ejemplo cuando la utilización del polímero formado necesite el empleo de una solución.

20. Finalmente, se ha mencionado que para numerosos empleos, es ventajoso operar en dos tiempos; en un primer estadio, se prepara un prepolímero por calentamiento de

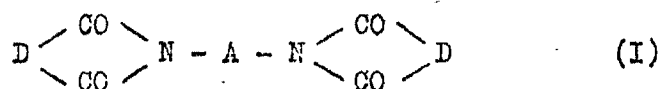


la mezcla íntima de los dos reactivos a una temperatura del orden de 100 a 250°C. El prepolímero obtenido puede utilizarse en estado de solución, de suspensión, de polvo o bien conformarse incluso por simple colada en caliente. En un segundo estadio, se puede provocar el endurecimiento del prepolímero por calentamiento hasta temperaturas del orden de 350°C, eventualmente bajo presión.

5.

La presente invención se refiere a composiciones endurecibles de resinas termoestables que comprenden (a) un prepolímero obtenido por calentamiento de una N,N'-bis-imida de fórmula:

10.



en la que D representa un radical orgánico divalente que contiene un doble enlace carbono-carbono y A representa un radical orgánico divalente que contiene al menos dos átomos de carbono, con una diamida biprimaria de fórmula:

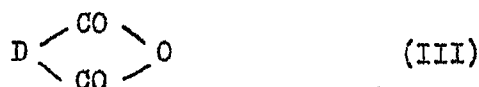
15.



en la que B representa un radical orgánico divalente que no posea mas de 30 átomos de carbono y (b) un compuesto aromático que posea de 2 a 4 ciclos bencénicos, no sublimable a la presión atmosférica hasta 250°C y cuyo punto de ebullición sea superior a 250°C.

20.

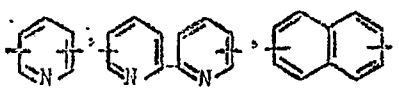
El símbolo D deriva de un anhídrido de ácido etilénico dicarboxílico de fórmula general:



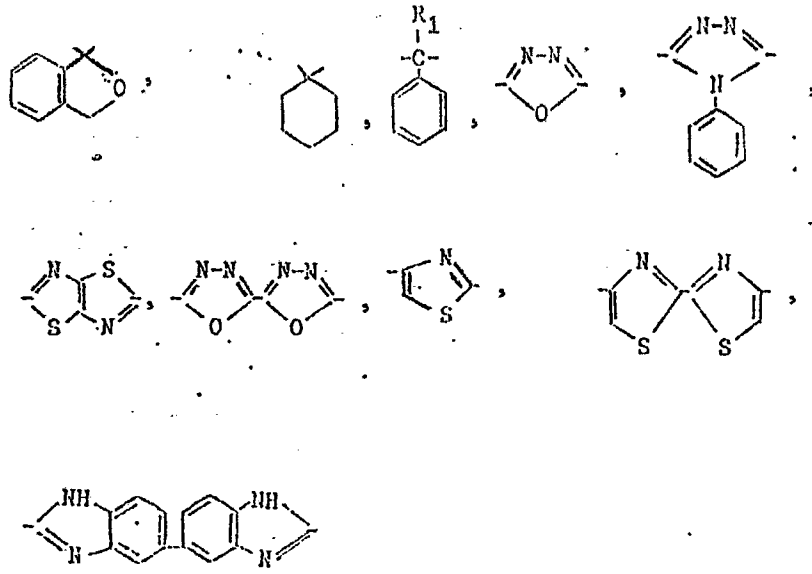


que puede ser el anhídrido maleico, el anhídrido citra-
cónico, el anhídrido itacónico, el anhídrido dimetilma-
leico, el anhídrido dicloromaleico así como los productos
de reacción de Diels-Alder entre uno de estos anhídridos
5. con un dieno acíclico, alicíclico o heterocíclico. En lo
que se refiere a los anhídridos que resultan de una sín-
tesis diénica, se puede por ejemplo hacer referencia al
volumen IV de la obra titulada "Organic Reactions" (John
Wiley and Sons, Inc.).

10. Los símbolos A y B pueden ser idénticos o diferen-
tes y representar un radical alquileo lineal o ramifica-
do que tenga menos de 13 átomos de carbono, un radical fe-
nileno, ciclohexileno,



Los símbolos A y B pueden igualmente comprender varios
15. radicales fenileno o ciclohexileno enlazados entre si o
por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupa-
miento inerte, tal como -O-, -S-, un agrupamiento alquile-
no que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO₂-,
-NR₁-, -N=N-, -CONH-, -COO-, -P(O)R₁-, -CONH-X-NHCO-,





donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo, X representa un radical alquileno que tenga menos de 13 átomos de carbono, fenileno o ciclohexileno.

5. Además, los diferentes radicales fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos metilo.

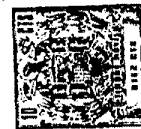
A título de ejemplos específicos de bis-imidas (I) se puede citar:

10. la N,N'-etilen-bis-imida maleica,
 la N,N'-hexametilen-bis-imida-maleica
 la N,N'-metafenilen-bis-imida-maleica
 la N,N'-parafenilen-bis-imida-maleica
 la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida-maleica
15. la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-imida-maleica
 la N,N'-4,4'-difenilsulfona-bis-imida-maleica
 la N,N'-4,4'-diciclohexilmetano-bis-imida-maleica
 la N,N'- α,α' -4,4'-dimetilen ciclohexano-bis-imida-maleica
20. la N,N'-metaxililen-bis-imida-maleica
 la N,N'-4,4'-difenilciclohexano-bis-imida-maleica
 la N,N'-metafenilen-bis-imida tetrahidroftálica
 la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida citracónica.

- Estas bis-imidas pueden prepararse por aplicación del método descrito en la patente americana 2.444.536 para la preparación de N-aril maleimidas.
- 25.

- Como ejemplo de diaminas (II) utilizables para la preparación del prepolímero (a), se puede citar la diamino-4,4'-diciclohexilmetano, el diamino-1,4-ciclohexano, la diamino-2,6 piridina, la metafenilen diamina, la parafeni-
- 30.

- 6 378786



- len diamina, el diamino-4,4'-difenil-metano, el bis(amino-4 fenil)-2,2 propano, la bencidina, el óxido de diamino-4,4' fenilo, el sulfuro de diamino-4,4' difenilo, la diamino-4,4' difenilsulfona, el óxido de bis(amino-4 fenil)metilfosfina, el óxido de bis(amino-4 fenil)fenilfosfina,
5. la bis(amino-4 fenil)metilamina, el diamino-1,5 naftaleno, la metaxililen diamina, la paraxililen diamina, el bis(paraaminofenil)-1,1 ftaleno, la hexametilen diamina, el diamino-6,6' bipyridilo-2,2', la diamino-4,4' benzofenona,
10. el diamino-4,4' azobenceno, el bis(amino-4 fenil)fenilmetano, el bis(amino-4 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(amino-4 metil-3 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(m-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4, el bis(p-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4, el bis(m-aminofenil)-2,5 tiazol(4,5-d)tiazol, el di(m-aminofenil)-5,5' bis(oxadiazolil-1,3,4)-(2,2'), el bis(p-aminofenil)-4,4' bitiazol-2,2', el m-bis((p-aminofenil-4)tiazolil-2)benceno, el bis(m-aminofenil)-2,2' bibencimidazol-5,5', la diamino-4,4' benzanilida, el diamino-4,4' benzoato de fenilo, la N,N'-bis(amino-4-benzoil)p-fenilendiamina,
15. el bis(m-aminofenil)-3,5 fenil-4 triazol 1,2,4.
- 20.

Para la preparación del prepolímero (a) las cantidades de bisimida (I) y de diamina (II) se eligen de forma que la relación:

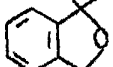

$$\frac{\text{Número de moles de bis-imida}}{\text{Número de moles de diamina}} \quad (\text{IV})$$

25. sea superior a 1 y esté comprendida entre 1,2 y 50, de preferencia entre 1,3 y 5.

La preparación del prepolímero puede efectuarse por calentamiento de los reactivos, de preferencia entre 50° y 250°C. Se puede someter previamente los reactivos a un



mezclado íntimo el cual puede consistir, según el estado físico de los reactivos en presencia, en aplicar las técnicas usuales para el mezclado de sólidos finamente divididos o bien efectuar una solución o una dispersión de uno de los reactivos en el otro mantenido en estado líquido. La bis-imida y la diamina pueden igualmente someterse al calentamiento en el seno de un disolvente químicamente inerte tal como el cresol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona dimetilacetamida, clorobenceno.

5. En el compuesto aromático (b) los ciclos bencénicos pueden formar núcleos condensados, estar enlazados entre sí o por un enlace de valencia o por un átomo o agrupamiento inerte tal como $-O-$, $-CO-$, $-CH_2-$, $-C-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH-$, $-CH_2-CH_2-$, , , $\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}$

15. $-COO-CH_2-$, $-COO-$, $-CO-NH-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-N-$, $-N=N-$, $-N=N-$, $\overset{\text{O}}{\underset{|}{N}}$, entendiéndose que en un mismo compuesto la asociación global de los ciclos puede proceder de una combinación de estos diferentes tipos de asociación.

20. Los ciclos bencénicos pueden estar sustituidos por radicales inertes tales como $-CH_3$, $-OCH_3$, $-F$, $-Cl$ y $-NO_2$.

25. Entre los compuestos aromáticos (b) se pueden citar principalmente los terfenilos isómeros, los difenilos clorados, el óxido de fenilo, el óxido de naftilo-2,2', el óxido de o-metoxifenilo, la benzofenona, la trimetil-2,5,4' benzofenona, la p-fenilbenzofenona, la p-fluorbenzofenona, la difenilamina, la difenilmetilamina, la trifenilamina, el azobenceno, el dimetil-4,4'-azobenceno, el azoxibenceno, el difenilmetano, el difenil-1,1 etano, el difenil-1,1 propano, el trifenilmetano, la difenilsulfona,

- 8 - 378786



el sulfuro de fenilo, el difenilo-1,2 etano, el p-difeno-
xibenceno, el difenil-1,1 ftaleno, el difenil-1,1 ciclohe-
xano, el benzoato de fenilo, el benzoato de bencilo, el te
reftalato de p-nitrofenilo, la benzanilida.

5. Las composiciones según la invención pueden conte-
ner hasta 25 % y de preferencia entre 2 % y 20 % en peso
de compuesto aromático (b).

10. Estas composiciones pueden prepararse por reali-
zación de una mezcla íntima del prepolímero (a) y del com-
puesto aromático (b). Según las características físicas
de los ingredientes, esta operación puede consistir en
aplicar las técnicas usuales para el mezclado de sólidos
finamente divididos, o bien efectuar una solución o una
suspensión del compuesto aromático (b) en el prepolímero
mantenido en estado líquido, eventualmente en uno de los
15. disolventes químicamente inertes mencionados anteriormen-
te.

20. De acuerdo con una técnica preferente, se forma
el prepolímero in situ en el transcurso de la preparación
de la composición. Se puede por ejemplo calentar la mez-
cla de los precursores del prepolímero y el compuesto aro-
mático (b) entre 50° y 250° durante algunos minutos a al-
gunas horas. Es ventajoso calentar hasta la obtención de
un líquido homogéneo que puede utilizarse tal cual, por
25. ejemplo conformando por simple colada en caliente, o bien
tras refrigeración y reducción al estado de polvo, por
ejemplo para la realización de piezas moldeadas por com-
presión.

30. Cualquiera que sea el modo de conformado adoptado,
las composiciones pueden endurecerse por calentamiento



hasta temperaturas del orden de 350°, generalmente comprendidas entre 150° y 350°.

5. Frente a los prepolímeros exentos de compuesto aromático (b), las composiciones según la invención conducen a objetos que, tras endurecimiento, resisten todavía mejor a los esfuerzos térmicos de larga duración; esto es particularmente sensible en el caso de piezas moldeadas por compresión de polvos.

10. Los compuestos aromáticos (b) presentan igualmente el interés para la obtención de composiciones destinadas a ser conformadas en estado líquido porque permiten prolongar la duración durante la cual el prepólímero puede ser utilizado en estado fundido; esta ventaja es muy apreciada en ciertas técnicas, principalmente para el moldeado por colada. Paralelamente las resinas obtenidas tras endurecimiento resisten aun notablemente a las sollicitaciones térmicas.

15. Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

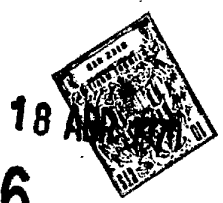
EJEMPLO 1

20. Se prepara una composición mezclando íntimamente:
- 89,5 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida-maleica con
- 19,8 g de bis(amino-4 fenil)metano y
- 5,8 g de terfenilo que contiene en peso 75 % de isómero meta y 25 % de isómero orto,

25. después se calienta esta mezcla a 160°C durante 20 mn.

Tras refrigeración, la composición se tritura y coloca en un molde cilíndrico (diámetro: 76 mm - altura: 6 mm). El molde se coloca entre los platos de una prensa previamente calentada a 250°C y se comprime el conjunto
30. bajo una presión de 150 kg/cm². Al cabo de 1 hora, se des

378786



moldea el objeto en caliente, después se le corta en probetas (longitud: 37,5 mm, anchura: 9,57 mm) que presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 13,6 kg/mm² para una distancia entre apoyos de 25,4 mm.

5. Tras una prueba térmica de 2.000 horas a 250°C, esta resistencia es aun de 12,9 kg/mm².

Quando se opera sin terfenilo, en condiciones idénticas por otra parte, el objeto presenta, tras la misma prueba térmica, una resistencia de 9,9 kg/mm².

10. EJEMPLO 2

En este ejemplo, se ilustra la influencia de diversos compuestos aromáticos policíclicos sobre la variación de la viscosidad de composiciones homogéneas preparadas a partir de:

15. - 26,85 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida-maleica
- 5,94 g de bis(amino-4 fenil)metano

y compuesto aromático a razón de 3,64 g ó 8,19 g es decir respectivamente 10 % y 20 % en peso con relación al peso total de la composición.

20. Las diferentes operaciones se efectúan en condiciones idénticas por otra parte: en cada operación, el recipiente que contiene la mezcla se lleva en un fluido mantenido a 150°C; la mezcla funde, después su viscosidad aumenta progresivamente en función del tiempo. Para cada aditivo considerado, se determina el tiempo Δt que transcurre entre el comienzo del calentamiento y el momento en que la viscosidad de la mezcla alcanza 10 poises. La precisión de la prueba es del orden del medio minuto.
- 25.

30. Este ejemplo muestra igualmente que las propiedades mecánicas de los objetos moldeados obtenidos a partir

18 ABR 1970

- 11 -
378786

- de las composiciones que contienen estos compuestos aromáticos permanecen excelentes después de los esfuerzos térmicos de larga duración. Estos objetos se han obtenido colando la composición en un molde llevado a 200°C
5. después el conjunto se ha mantenido a esta temperatura durante 2 horas; el desmoldeo se efectúa a 150°C después el objeto se ha sometido a un tratamiento térmico complementario de 48 horas a 250°C.

La tabla 1 agrupa los resultados obtenidos.

T A B L A I

Naturaleza del compuesto aromático	Proporción %	Δt (mm)	Resistencia a la flexión a la rotura (kg/mm ²)		
			inicial	Tras 736 h a 250°C	Tras 1500 h a 250°C
Sin compuesto aromático		13	11,1	14,5	11,3
Difenilmetano	10 20	25 63	10	14	12,2
Difenilamina	10 20	20 54	16,8	15,1	14
Fenantreno	10 20	25 47	9,2	13,3	12,2
Trimetil-2,5,4' benzofenona	10 20	20 40	14,4	13,6	13,6
Terfenilo	10	30	11,2	13,5	12,4

* mezcla que contiene en peso 13 % de isómero orto
62 % de isómero meta y
25 % de isómero para.



EJEMPLO 3

378786

Este ejemplo ilustra igualmente la influencia de diversos compuestos aromáticos policíclicos sobre la evolución de la viscosidad de composiciones homogéneas preparadas a partir de:

5.

- 5,37 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida-maleica
- 1,186 g de bis(amino-4 fenil)metano

y compuesto aromático a razón de 0,72 g es decir 10 % en peso con relación al peso de la composición.

10.

Las condiciones en las cuales se han efectuado las operaciones son por otra parte idénticas a las que se han descrito en el ejemplo 2.

La tabla 2 agrupa los resultados obtenidos

T A B L A 2

Naturaleza del compuesto aromático	Δt (mn)
Sin compuesto aromático	13
benzoato de bencilo	22
difenilos clorados	21
benzanilida	26
trifenilamina	30
N-metildifenilamina	27
trifenilmetano	27
óxido de fenilo	29
azobenceno	46

mezcla de difenilos clorados comercializados bajo la denominación "PYRALENE 1199"

378786

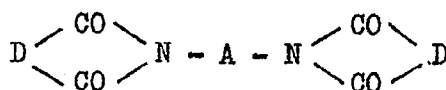


- N O T A -

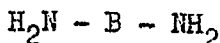
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 18 de abril de 1.969, bajo el número 6912222, acogándose por lo 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 PREPARACION DE COMPOSICIONES ENDURECIBLES DE RESINAS TERMOESTABLES; caracterizándose por lo siguiente.
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones endurecibles de resinas termoestables, caracterizado porque comprende mezclar (a) un prepolímero obtenido por calentamiento de una N,N'-bis-imida de fórmula general:

20.



en la que D representa un radical orgánico divalente que contiene un doble enlace carbono-carbono y A es un radical orgánico divalente que posee al menos dos átomos de carbono, con una diamina biprimaria de fórmula general:



en la que B representa un radical orgánico divalente que no posea mas de 30 átomos de carbono, con (b) un compuesto aromático que posee de 2 a 4 ciclos bencénicos, no su-

25.

18 ABR 1970

blimable a la presión atmosférica hasta una temperatura de 250°C y cuyo punto de ebullición sea superior a 250°C, y calentar esta mezcla entre 50° y 250°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto aromático se adiciona a la mezcla en una proporción ponderal comprendida entre 2 % y 20 %.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el prepolímero se forma a partir de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y de diamino-4,4'-difenilmetano en una proporción molar comprendida entre 1,3 y 5 y el compuesto aromático es un terfenilo.

15. 4ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones endurecibles de resinas termoestables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 ABR 1970

RHONE-POULENC S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI
D. D. Firmador F. Hernández Ruiz