

38/610

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE 1008 B29  
SUBCLASE G G

2



387610

# Memoria Descriptiva

sobre:

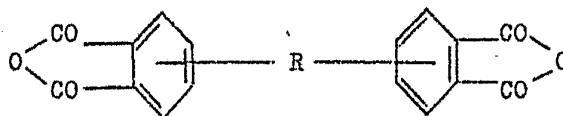
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLVO  
DE POLICONDENSADO TERMOENDURECIBLE".

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

=====

En la patente francesa 1.540.984, se han  
descrito policondensados obtenidos por calentamiento  
de compuestos mono- o polihidroxiaromáticos con dian-  
hidridos de fórmula:

(I)



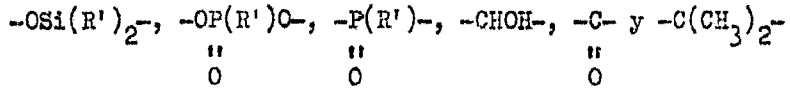
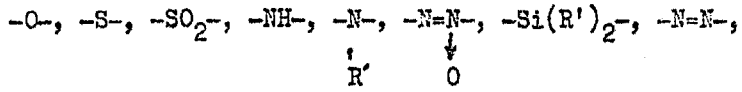
POOR  
QUALITY

387610



en la que los simbolos R representa un enlace de valencia simple o uno de los radicales divalentes siguientes:

26 ENE 1971



5. el simbolo R' representa un radical alquilo, cicloalquilo o arilo.

Para la obtención de estos policondensados, la proporción de fenol utilizada es superior a 0,5 moles por mol de dianhidrido y la mezcla de los reactivos se calienta de preferencia en presencia de un disolvente capaz de formar un azeótropo binario con el agua formada durante la reacción.

10.

Igualmente se ha indicado en la patente francesa 1.540.984 que, para la obtención de objetos moldeados o estratificados, es cómodo operar en dos tiempos; en un primer estadio, se prepara un prepolicondensado, un modo de obtención preferente consiste en calentar los reactivos entre 120° y 250°C hasta que la cantidad de agua eliminada sea del orden de 0,9 a 1,5 moles por mol de dianhidrido. Tras eliminación del fenol en exceso, el prepolicondensado puede conformarse en estado de polvo o de solución para la realización de objetos. En un segundo estadio, se puede provocar el endurecimiento del prepolicondensado por calentamiento a temperaturas del orden de 200° a 400°C, eventualmente bajo presión.

15.

20.

25.

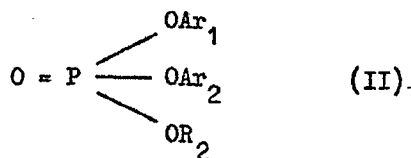
Finalmente se ha mencionado que antes del calentamiento final, se puede agregar al prepolicondensado un endurecedor tal como una poliamida y que esta a

387610



dición es particularmente eficaz cuando se hace a una -  
solución de prepolicondensado.

5. El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polvos de poli-  
condensados termoendurecibles, aptos principalmente pa-  
ra el moldeo por comprensión, a partir de un prepolicon-  
densado entre el anhídrido azoftálico y un compuesto mo-  
no- o polihidroxiaromático. Estos polvos se obtienen -  
por calentamiento del prepolicondensado en estado divi-  
10. dido con una diamina biperimaria cuyos agrupamientos -NH<sub>2</sub>  
están enlazados a núcleos aromáticos bencénicos o hete-  
rocíclicos, entre 200° y 320°C, en el seno de un dilu-  
yente constituido por un ortofosfato de fórmula general:



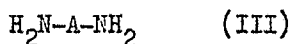
15. en la que los símbolos Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub>, idénticos o diferentes,  
representan un radical fenilo, tolilo o xililo y el sim-  
bolo R<sub>2</sub> puede representar un radical alquilo o cloroal-  
quilo que contenga de 1 a 8 átomos de carbono o uno de  
los radicales representados por Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub>.

20. La preparación de los prepolicondensados de  
partida se describe en la patente francesa 1.540.984.  
Entre estos prepolincondensados se da preferencia a los  
que se obtienen utilizando una proporción de compuesto  
hidroxiaromático que va de 1,5 a 5 moles por mol de dian-  
25. hidrido y calentando la mezcla entre 150° y 220°C hasta  
eliminación de 0,9 a 1,2 moles de agua por mol de dianhi-  
drido. El compuesto hidroxiaromático no combinado puede  
eliminarse por destilación bajo presión reducida; igual

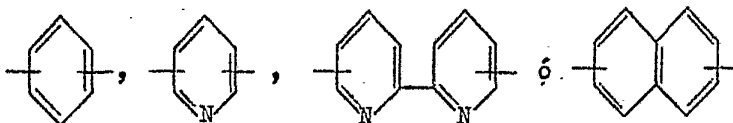


- mente se puede disolver al menos parcialmente la mezcla residual, por ejemplo en acetona, y a continuación precipitar el prepolicondensado en un hidrocarburo tal como el ciclohexano: si se tiene cuidado de efectuar esta precipitación bajo una agitación eficaz, se puede entonces obtener directamente el prepolicondensado en estado dividido. Los prepolicondensados en los que al menos el 50% aproximadamente de las partículas poseen un diámetro medio inferior a 100 $\mu$  son de un empleo particularmente ventajoso.
- 5.
- 10.

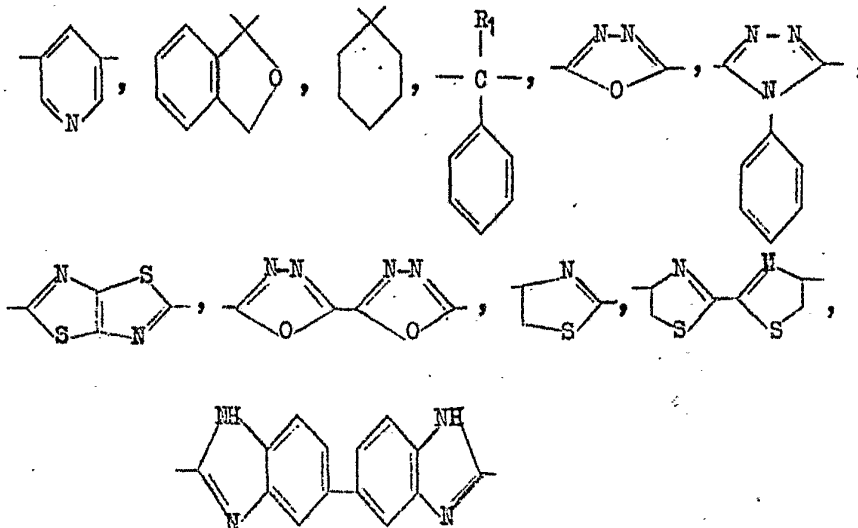
Como diaminas bprimarias utilizables como endurecedores, se pueden mencionar mas particularmente los que poseen la fórmula general:



en la que el símbolo A representa un radical de fórmula:



15. El simbolo A puede igualmente comprender varios radicales fenileno enlazados entre si por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -S-, un agrupamiento alquileo que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>1</sub>-, -N=N-, -CONH-, -COO-, -P(O)R<sub>1</sub>-, -CONH-X-NHCO-,



387610 26



en los que  $R_i$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo y X representa un radical alquileno que tenga menos de 13 átomos de carbono.

5. Como ejemplos de diaminas b<sup>ip</sup>rimarias utilizables, se pueden citar la diamino-2,6 piridina, la metafenilen diamina, la parafenilen diamina, el diamino-4,4' difenilmetano, le bis(amino-4 fenil)-2,2 propano, la bencidina, el oxido de diamino-4,4' fenilo, el sulfuro de diamino-4,4' fenilo, la diamino-4,4' difenilsulfona, el oxido de bis(amino-4 fenil) metilfosfina, el oxido de bis(amino-4 fenil) fenilfosfina, la N,N-bis(amino-4 fenil)metilamina, el diamino-1,5 naftaleno, el bis(para-aminofenil)-1,1 ftaleno, el diamino-6,6' bipyridilo-
10. 2,2', la diamino-4,4' benzofenona, 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 tiazolo(4,5-d)tiazol, el di(m-aminofenil)-5,5' bis(oxadiazolilo-1,3,4)-(2,2'), el bis(p-aminofenil)-4,4' bitiazolo-2,2', el m-bis(p-aminofenil-4) tiazolil-2 benceno, el bis(m-aminofenil)-2,2' bibenzimidazolo-5,5', la diamino-4,4' benzanilida, el diamino-4,4'
15. benzoato de fenilo, la N,N'-bis(amino-4 benzoil)p-fenilen diamina, el bis(m-aminofenil)-3,5 fenil-4 triazolo-1,2,4 el N,N'-bis(p-amino-benzoil)diamino-4,4' difenilmetano, le bis p-(amino-4 fenoxilarbonil) benceno, le bis p-(amino-4 fenoxi) benceno, el bis(amino-4 fenil)-1,1
20. fenil-1 etano, la bis(amino-4 fenil)-3,5 piridina.
25. 30.

387610

26 E



Las diaminas tales como la m-fenilen diamina, la p-fenilen diamina, el bis(amino-4 fenil)metano, el bis(amino-4 fenil)éter son de un empleo particularmente ventajoso.

5. Practicamente, se utilizan pesos de diamina que representan del 10 % al 40 % del peso de prepolicondensado utilizado.

Según un aspecto preferente de la invención, el prepolicondensado y la diamina se calientan entre 240° y 280°C en un ortofosfato de fórmula (II) que puede ser por ejemplo el ortofosfato trifenilico, un ortofosfato monotolilico di fenilico, un ortofosfato tritolilico, un ortofosfato trixililico, el ortofosfato etil-2 hexilico difenilico, el ortofosfato cloro-2 etilico ditolilico.

15. Los ortofosfatos de fórmula (II) pueden utilizarse en forma de mezclas. Entre estas, las mezclas comerciales corrientemente designadas bajo la denominación "trioresilfosfato" son de un empleo ventajoso.

20. Las cantidades de diluyente habitualmente utilizadas representan en peso de 1,25 a 5 veces el peso del conjunto prepolicondensado + diamina.

Practicamente, para ejecutar el procedimiento, se lleva a la temperatura adoptada la mezcla que comprende el diluyente, el prepolicondensado y la diamina; es preferible someterla a una agitación eficaz desde que el diluyente está en estado liquido y evitar su contacto con el oxígeno. La duración del calentamiento puede variar en una cierta medida en función de la naturaleza de la diamina y de la temperatura adoptada, pero

30.

387610



- por regla general, es del orden de 30 mn a algunas horas. En el transcurso de la operación, se forma agua que puede ser eliminada fuera de la mezcla reaccional a medida que se forma por ejemplo por destilación, eventualmente en forma de un azeótropo con un hidrocarburo tal como el benceno. El solido puede a continuación aislarse por filtración de la mezcla residual y después lavado, ventajosamente en caliente, por un disolvente organico capaz de disolver el diluyente pero no disolvente, o practicamente nada disolvente del policondensado. A este efecto, se pueden utilizar por ejemplo entre los productos tales como los hidrocarburos, eventualmente clorados, los esterres y las cetonas, aquellos cuyo punto de ebullición es inferior a 120°C.
5. Generalmente no es necesario tratar de eliminar la totalidad del diluyente retenido por el policondensado tras filtración. En el caso particular en que el diluyente esté constituido por tricresilfosfato, pueden utilizarse polvos cuyo contenido ponderal en diluyente alcance el orden del 5 % directamente para el moldeo.
10. El procedimiento segun la invención conduce a polvos que se prestan particularmente a la realización de piezas por la tecnica del moldeo por compresión. Estas piezas moldeadas estan dotadas de excelentes propiedades mecánicas tanto a la temperatura ordinaria como a temperaturas del orden de 250°C y resisten notablemente a los esfuerzos térmicos.
15. El ejemplo siguiente ilustra la invención:
20. EJEMPLO

30.

EJEMPLO

387610 26



a) Preparación del prepolicondensado

En un recipiente cilindrico de vidrio Pyrex de 2 litros, provisto de un agitador y de una columna de destilación, coronado por un separador de Dean-Stark, se calienta progresivamente, hasta 180°C, una mezcla que contiene 644 g (2 moles) de anhídrido azoftálico, 752,8 g (8 moles) de fenol y 50 cm<sup>3</sup> de benceno eliminando simultaneamente el agua formada en forma del azeotropo binario agua-benceno. Se mantiene entonces la mezcla a 180°C durante 4 horas, tiempo al cabo del cual se han recogido 36,5 g de agua.

Se deja entonces refrigerar la mezcla hasta 80°C, después se la añaden bajo agitación 1.300 cm<sup>3</sup> de acetona. La mezcla así obtenida se cuela a continuación en 5 litros de ciclohexano previamente llevado a 50°C y mantenido bajo viva agitación. Tras refrigeración, se filtra el prepolicondensado que ha precipitado y a continuación se lava con 5 recogidas utilizando cada vez 1 litro de mezcla acetona-ciclohexano que contiene en volumen 10 % de acetona.

El prepolicondensado se seca a continuación a 50°C durante 2 horas y a continuación a 80°C durante 5 horas bajo una presión reducida de 400 mm de mercurio. Se obtienen finalmente 855 g de prepolicondensado en el que aproximadamente el 70 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 50  $\mu$ .

b) Obtención del polvo

En el recipiente cilíndrico descrito y equipado como se ha dicho bajo a), se calientan progresivamente hasta 250°C, en 45 minutos y bajo agitación, una

387610



mezcla constituida por:

160 g de prepolicondensado obtenido como se ha dicho bajo a).

40 g de bis(aminio-4 fenil)metano

5. 400 g de tricresilfosfato.

Se deja entonces la mezcla que se refrigere bajo agitación hasta 80°C y a continuación se la añaden rápidamente 400 cm<sup>3</sup> de acetona; tras el fin de la adición, se mantiene aun la mezcla bajo agitación durante

10. 30 minutos.

La suspensión así obtenida se somete a una filtración; se añade a continuación el solido obtenido a 200 cm<sup>3</sup> de acetona, se agita vivamente el conjunto durante algunos minutos y a continuación se filtra de nuevo. El solido se lava con dos recogidas por 250 cm<sup>3</sup> de acetona y a continuación se somete a un lavado en continuo durante 2 horas con acetona a ebullición. Tras secado, se obtienen finalmente 178 g de polvo que contiene aproximadamente 7 g de tricresilfosfato.

15.

20. c) Obtención de un objeto moldeado.

En un molde cilindrico (diámetro = 50 mm) se introducen 8,5 g de polvo obtenido como se ha dicho en b) a continuación se coloca el conjunto entre los platos de una prensa previamente calentados a 310°C. Cuando el equilibrio térmico se alcanza se aplica entre los platos una presión de 200 Kg/cm<sup>2</sup> y se mantiene el conjunto en estas condiciones durante 20 mn.

25.

El objeto se desmoldea en caliente y se le somete a un tratamiento térmico complementario en atmosfera de nitrogeno en las condiciones siguientes:

30.

387610



26 ENE.

- a 300°C durante 20 horas, después
- a 320°C durante 20 horas, después
- a 340°C durante 5 horas.

Se repite esta operación varias veces y en

5. los discos obtenidos, se cortan probetas paralelepípedicas (30 x 8 x 3 mm) sobre una parte de las cuales se efectúan medidas de resistencia a la flexión a la rotura (distancia entre apoyos = 25,4 mm). Se encuentran los valores siguientes:

- 10. medida a 25° : 16,1 Kg/mm<sup>2</sup>
- medida a 250° : 12,7 Kg/mm<sup>2</sup>

Otras probetas se someten a un esfuerzo térmico a 300°C durante 500 horas. Tras refrigeración, se encuentra que la resistencia a la flexión a la rotura,

15. medida a 25°C, es aun de 14,4 Kg/mm<sup>2</sup>.

N O T A

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 la solicitud de patente presentada en Francia bajo el nº 70 02648 de 26 de enero de 1.970, acogiéndose 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 preparación de polvo de policondensado termoendurecible"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

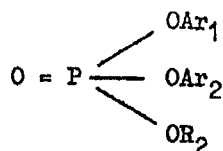
25.

30.

387610 26 ENE



1º.- Procedimiento para la preparación de polvo de policondensado termoendurecible, a partir de un prepolicondensado entre el anhídrido azoftálico y un compuesto mono- o polihidroxiaromático, caracterizado porque se calienta el prepolicondensado en estado dividido con una diamina biperimaria cuyos agrupamientos -NH<sub>2</sub> están enlazados a núcleos aromáticos bencénicos o heterocíclicos, entre 200° y 320°C, en el seno de un diluyente constituido por un ortofosfato de fórmula



10. en la que los símbolos Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical fenilo, tolilo o xililo y el símbolo R<sub>2</sub> representa un radical alquilo o cloroalquilo que tenga de 1 a 8 átomos de carbono o uno de los radicales que representa Ar<sub>1</sub> y Ar<sub>2</sub>, y a continuación se aísla el polvo.

15.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque el diluyente está constituido por tricresilfosfato.

20. 3º.- Procedimiento para la preparación de polvo de policondensado termoendurecible; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ENE. 1971

RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

*Handwritten mark*