

24 FEB. 1972

FEB. 1972



PATENTE DE INVENCIÓN

400137A

SC 3862.

400137

<input checked="" type="checkbox"/> SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS TERMOESTABLES A BASE DE POLIIMIDAS TRIDIMENSIONALES.

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

Int. Cl.: C08G

La presente invención tiene por objeto nuevas resinas termoestables a base de poliimidas tridimensionales.

5 Ya se han descrito poliimidas tridimensionales preparadas por calentamiento de N,N-bis-imidas

400137

24 FEB. 1972
E.B. 1972

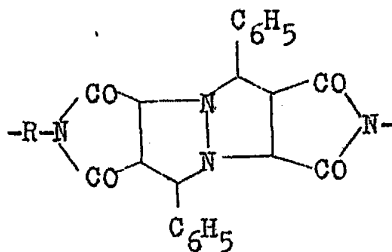


- 2 -

de ácidos dicarboxílicos no saturados (patente france-
sa 1.455.514) o por deshidratación ciclante y reticula-
ción de poliamida-ácidos cuyas extremidades de las ca-
denas están bloqueadas por un ácido dicarboxílico no
5 saturado (patente francesa 1.537.135).

Ya se conocen por otra parte /Stille y
Anyos J. Polym. Sci. A. vol. 2, p. 1487 (1964)/ políme-
ros lineales bloqueados por agrupamientos maleimido y
cuyo motivo recurrente tiene por fórmula:

10



15

20

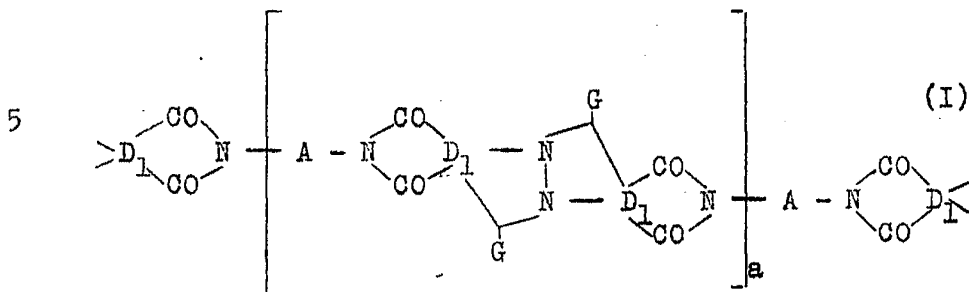
en la que R representa un radical fenileno o hexametil-
eno. Estos polímeros se han obtenido por calentamien-
to de la bis maleimida correspondiente al radical R con
la benzalazina, tomándose los reactivos en cantidades
estequiométricas o con exceso molar de bis-maleimida;
el polímero bruto se desembaraza a continuación de los
monómeros residuales por lavado por medio de cloroformo
y de acetona. Los autores señalan igualmente que
la viscosidad de los polímeros brutos decrece al térmi-
no de un calentamiento prolongado por encima de 200°C
y ven en este resultado la consecuencia de una despoli-
merización.

El objeto de la presente invención está

400137



constituido por nuevas resinas a base de poliimididas tridimensionales, estables frente a esfuerzos térmicos y caracterizadas porque están esencialmente constituidas por motivos de fórmula general:



en la que:

a puede ser nulo o representar un número entero de 1 a 5,

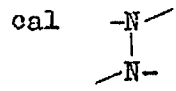
$\begin{array}{c} \text{CO-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ >D_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-} \end{array}$
 representa un radical de fórmula general

$\begin{array}{c} \text{CO-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$
 en la que Y representa H, CH₃ o Cl,

10 G representa un radical aromático monovalente,

A representa un radical orgánico divalente que posea al menos dos átomos de carbono,

15 y porque contienen en promedio al menos 4,4 y como máximo aproximadamente 20 radicales $\begin{array}{c} \text{CO-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ >D_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-} \end{array}$ por cada radical



20 Las resinas según la invención pueden comprender igualmente motivos y/o moléculas de fórmula ge

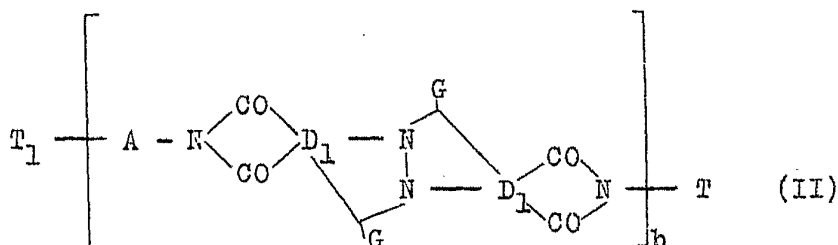
400137



24 FEB. 1972

- 4 -

neral:



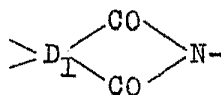
en la que:

5

A, D₁ y G tienen el significado anteriormente indicado,

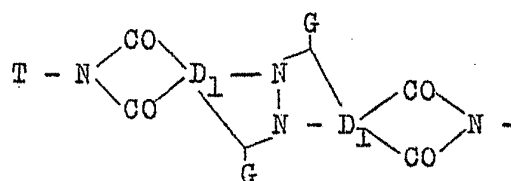
T representa un radical orgánico monovalente,

T₁ representa un radical



10

o un radical



b puede ser nulo o representar un número entero de 1 a 4.

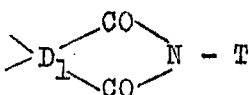
15

Las resinas que comprenden motivos y/o moléculas de fórmula (II) se caracterizan además porque contienen como máximo aproximadamente 30 radicales

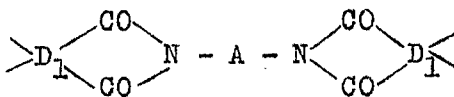
400137



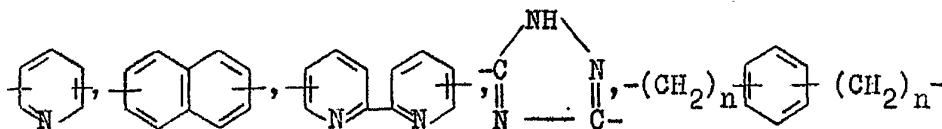
- 5 -



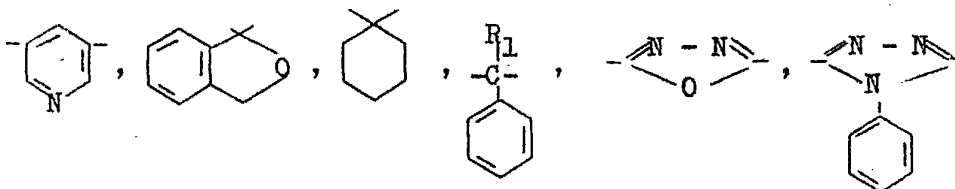
por cada 100 radicales



5 En las fórmulas que figuran anteriormente, el símbolo A puede representar un radical alquileo que tenga menos de 13 átomos de carbono, un radical fenileno, ciclohexileno, uno de los radicales de fórmulas:



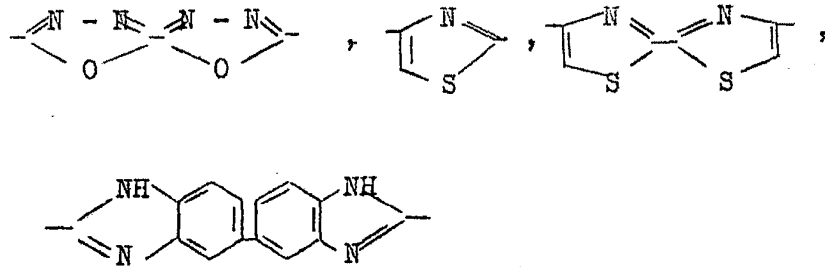
10 donde n representa un número entero de 1 a 3, un radical divalente que tenga de 12 a 30 átomos de carbono, constituido por radicales fenileno o ciclohexileno enlazados entre sí por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -S-, un
15 agrupamiento alquileo que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO₂-, -NR₁-, -N=N-, -CONH-, -COO-, -P(O)R₁-, -CONH-X-NHCO-,





24 FEB. 1972

- 6 -

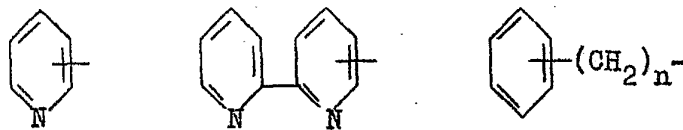


donde R_1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo, X representa un radical alquilenos que tenga menos de 13 átomos de carbono. Además, los diferentes radicales fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos metilo.

El símbolo G puede representar un radical fenilo eventualmente sustituido por átomos, radicales o agrupamientos inertes tales como Cl, F, CH_3 , OCH_3 y NO_2 .

El símbolo T puede representar un radical alquilo que contenga de 1 a 18 átomos de carbono, un radical fenilo, ciclohexilo,

15

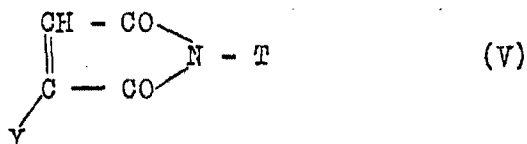


donde n tiene el significado anteriormente indicado, un radical monovalente constituido por un radical fenileno enlazados entre sí por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como, -O-, -S-, un radical alquilenos que tenga de 1 a 3 átomos

20



comprende, además de la alazina (III) y la bis-imida (IV) en las proporciones indicadas anteriormente, una mono-imida de fórmula general:



5 en la que los símbolos Y y T tienen los significados anteriormente indicados, en cantidades tales que haya como máximo 30 moles de mono-imida (V) por cada 100 moles de bis-imida (IV).

10 Debe entenderse que se puede utilizar una mezcla de alazinas que respondan a la fórmula (III) y que, mutatis mutandis, esta observación vale igualmente para las imidas (IV) y (V).

15 Entre las alazinas (III) utilizables, se pueden citar la benzalazina, la p.metoxibenzalazina, la p.nitrobencenzalazina, la p.clorobenzalazina.

A título de ejemplos específicos de bis-imidas (IV) se pueden citar:

la N,N'-etilen-bis-maleimida,
 la N,N'-hexametilen-bis-maleimida,
 20 la N,N'-metafenilen-bis-maleimida,
 la N,N'-parafenilen-bis-maleimida,
 la N,N'-4,4'-bifenilen-bis-maleimida,
 la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida,
 la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleimida,
 25 la N,N'-4,4'-difenilsulfona-bis-maleimida,
 la N,N'-4,4'-diciclohexilmetano-bis-maleimida,

400137



24 FEB. 1972

- 9 -

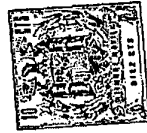
- la N,N'- α , α' -4,4'-dimetilen ciclohexano-bis-maleimida,
la N,N'-metaxililen-bis-maleimida,
la N,N'-paraxililen-bis-maleimida,
la N,N'-4,4'-difetil-1,1 ciclohexano-bis-maleimida,
5 la N,N'-4,4'-difetilmetano bis-cloromaleimida,
la N,N'-4,4'-difetilmetano-bis-citraconimida,
la N,N'-4,4'-difetil-1,1 propano-bis-maleimida,
la N,N'-4,4'-trifenil-1,1,1 etano-bis-maleimida,
la N,N'-4,4'-trifenilmetano-bis-maleimida,
10 la N,N'-3,5-triazol-1,2,4-bis-maleimida,

Estas bis-imidas pueden prepararse por apli-
cación de los métodos descritos en la patente america-
na 3 018 290 y la patente inglesa 1 137 592.

- Como ejemplos específicos de mono-imidas
15 (V) utilizables se pueden indicar la N-fenilmaleimida,
la N-fenil-metil-maleimida, la N-fenil-cloromaleimida,
la N-p.clorofenil-maleimida, la N-p.metoxifenil-malei-
mida, la N-p.metilfenilmaleimida, la N-p.nitrofenilma-
leimida, la N-p.fenoxifenil-maleimida, la N-p.fenilami-
20 nofenilmaleimida, la N-p, fenoxicarbonilfenil maleimida,
la N-p.fenilcarbonilfenil maleimida.

Estas mono-imidas pueden prepararse por
aplicación del método descrito en la patente americana
2.444.536 para la preparación de N-arilmaleimida.

- 25 La preparación de las resinas según la in-
vención puede efectuarse ventajosamente en dos tiempos.
En un primer estadio, se puede preparar un prepolímero
(P) que puede conformarse en estado de solución, de sus-
pensión, de polvo o bien incluso en estado de masa lí-
30 quida.



24 FEB. 1972

5. Los prepolímeros pueden prepararse en masa calentando hasta la obtención de un líquido homogéneo la mezcla de la alazina, de la bis-imida y eventualmente de la mono-imida; en lo que sigue, esta mezcla se designará por la expresión mezcla de los reactivos.

10. La temperatura puede variar entre amplios límites, en función de la naturaleza y del número de reactivos en presencia, pero por regla general, se sitúa entre 80°C y 120°C. Es ventajoso efectuar una homogeneización previa de la mezcla cuando los reactivos poseen un punto de fusión relativamente elevado.

15. La preparación de los prepolímeros puede igualmente efectuarse por calentamiento de los reactivos en el seno de un disolvente polar tal como dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, N-metilcaprolactama, dietilformamida, N-acetilpirrolidona, a una temperatura generalmente comprendida entre 50°C y 180°C. Las soluciones de prepolímeros pueden utilizarse tal cuales para numerosos empleos; igualmente se puede aislar el prepolímero de su solución por precipitación por medio de un diluyente miscible con el disolvente polar y no disolvente del prepolímero; como diluyente se puede utilizar ventajosamente el agua o un hidrocarburo cuyo punto de ebullición no sobrepase notablemente los 120°C.

20.

25.

30. Los prepolímeros pueden utilizarse en estado de masa líquida, una simple colada en caliente basta para el conformado. También se puede, tras refrigeración y trituration, utilizarles en forma de polvos que se prestan notablemente a las operaciones de moldeo

400 137



24 FEB. 1952

- 11 -

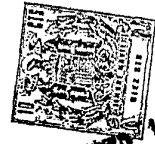
5 por compresión, eventualmente en presencia de cargas en estado de polvos, de esferas, de gránulos, de fibras o de pastillas. En forma de suspensiones o de soluciones, los prepolímeros pueden utilizarse para la realización de revestimientos y de artículos intermedios preimpreg-
nados cuya armadura puede estar constituida por mate-
rias fibrosas a base de silicato o de óxido de aluminio o de zirconio, de carbono, de grafito, de boro, de amian-
to o de vidrio.

10 En un segundo estadio, los prepolímeros pueden endurecerse por calentamiento hasta temperatu-
ras del orden de 350°, generalmente comprendidas entre 150° y 300°C; un conformado complementario puede efec-
tuarse durante el endurecimiento, eventualmente bajo
15 vacío o presión superatmosférica, estas operaciones pueden ser igualmente consecutivas. El endurecimiento puede efectuarse en presencia de un iniciador de poli-
merización radicalar tal como el peróxido de lauroilo, el azobisisobutironitrilo, o de un catalizador de poli-
20 merización aniónico tal como el diazabicyclooctano.

Las resinas según la invención pueden com-
prender a título de adyuvantes, un compuesto aromático (AR) que posea de 2 a 4 ciclos bencénicos, no sublima-
ble a la presión atmosférica hasta 250°C y cuyo punto
25 de ebullición sea superior a 250°C; la adición de estos compuestos aromáticos contribuye generalmente a disminuir el punto de reblandecimiento de los polímeros.

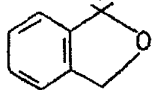

En estos compuestos aromáticos, los ciclos bencénicos pueden formar núcleos condensados, estar
30 unidos entre sí por un enlace de valencia o por un áto

400137



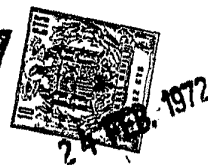
24 FEB. 1972

- 12 -

no o agrupamiento inerte tal como -O-, -CO-, -CH₂-,
 -C-, -C(CH₃)₂-, -CH-, -CH₂-CH₂, , ,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ \text{C} \end{array}$,
 -COO-CH₂-, -COO-, -CO-NH-, -S-, -SO₂-, -NH-, -N(CH₃)-,
 -N-, -N=N-, $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$, entendiéndose que en un mismo com-

5 puesto la asociación global de los ciclos puede proce-
 der de una combinación de estos diferentes tipos de aso-
 ciación. Los ciclos bencénicos pueden estar sustitui-
 dos por radicales inertes tales como -CH₃, -OCH₃, -F,
 -Cl y -NO₂. A título de ejemplos se pueden citar prin-
 10 cipalmente los terfenilos isómeros, los difenilos clo-
 rados, 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-fluor-
 benzofenona, la difenilamina, la difenilmetilamina, la
 15 trifenilamina, el azobenceno, el dimetil-4,4' azobence-
 no, el azoxibenceno, el difenilmetano, el difenil-1,1
 etano, el difenil-1,1 propano, el trifenilmetano, la
 difenilsulfona, el sulfuro de fenilo, el difenil-1,2
 etano, el p-difenoxibenceno, el difenil-1,1 ftalano, el
 20 difenil-1,1 ciclohexano, el benzoato de fenilo, el ben-
 zoato de bencilo, el tereftalato de p-nitrofenilo, la
 benzanilida. Estos adyuvantes aromáticos pueden utili-
 zarse hasta proporciones próximas al 10 % en peso, re-
 feridas al peso del prepolímero (P) o al peso de la
 25 mezcla de los reactivos. Según una modalidad ventajosa,
 el adyuvante (AR) puede añadirse al prepolímero (P),
 o introducirse en la mezcla en cualquier momento en el
 transcurso de su preparación.

400137



- 13 -

Las resinas según la invención pueden modificarse igualmente por la adición, antes del endurecimiento, de un monómero (M) diferente a una imida y que comprenda al menos un agrupamiento $-\text{CH}=\text{C}<$ polimerizable que puede ser del tipo vinílico maléico, alílico y acrílico. Los monómeros pueden poseer varios agrupamientos $-\text{CH}=\text{C}<$ con la condición de que los dobles enlaces no estén en posición conjugada. En un mismo monómero, estos agrupamientos pueden pertenecer a un mismo tipo o bien ser de tipos diferentes. Se puede emplear un monómero de fórmula dada o una mezcla de monómeros copolimerizables.

Los monómeros utilizables pueden ser ésteres, éteres, hidrocarburos, derivados heterocíclicos sustituidos, compuestos organometálicos u organometaloídicos.

Entre los ésteres, se pueden mencionar los ésteres de vinilo, de alilo, de metalilo, de cloro-1 alilo, de crotilo, de isopropenilo, de cinnamilo, que derivan de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos saturados o no ó aromáticos tales como fórmico, acético, propiónico, butírico, oxálico, malónico, succínico, adípico, sebácico, acrílico, metacrílico, fenilacrílico, crotónico, maléico, fumárico, itacónico, citracónico, tetrahidroftálico, acetilen-dicarboxílico, benzoico, fenilacético, ortoftálico, tereftálico, isoftálico, así como los ésteres de alcoholes no polimerizables tales como los ésteres de metilo, isopropilo, etil-2 hexilo, bencilo que derivan de ácidos polimerizables tales como los mencionados anteriormente. Ejemplos típicos de és



teres son el acetato de vinilo, el acetato de alilo, el acrilato y el metacrilato de metilo, el metacrilato de vinilo, el maleato de alilo, el fumarato de alilo, el ftalato de alilo, el malonato de alilo.

5 Como éteres utilizables, se pueden citar el éteróxido de vinilo y de alilo, el óxido de alilo, el óxido de metalilo, el óxido de alilo y de crotilo, el óxido de vinilo y fenilo.

10 Entre los derivados heterocíclicos sustituidos, se pueden mencionar las vinilpiridinas, la N-vinilpirrolidona, el N-vinilcarbazol, el isocianurato de alilo, el viniltetrahidrofurano, el vinildibenzofurano, el aliloxitetrahidrofurano, la N-alilcaprolactama.

15 Se pueden utilizar hidrocarburos tales como estireno, alfa metil estireno, p-cloro-estireno, vinilciclohexano, vinil-4 ciclohexeno, divinilbenceno, dialilbenceno, viniltolueno.

20 Entre los derivados organometálicos y organometaloídicos monómeros, conviene citar principalmente aquellos que contienen uno o varios átomos de fósforo, de boro o de silicio. Puede tratarse de silanos o de siloxanos, de fosfinas, de óxidos o de sulfuros de fosfinas, de fosfatos, de fosfitos, de fosfonatos, de boranos, de ortoboratos, de boronatos, de boroxoles, de borazoles, de fosfacenos. A título de ejemplos, se
25 pueden mencionar el viniloximetilsilano, el dialil-1,3 tetrametildisiloxano, el óxido de alildimetilfosfina, el ortofosfato de alilo, el metilfosfonato de alilo, el paravinilfenilboronato de metilo, el trialilborazol,
30 el trialilboroxol, el trialiltriclorofosfaceno, el fos

400 137



24 FEB 1972

- 15 -

fato de alilo, el alilfosfonato de alilo.

Además, los monómeros de las diferentes categorías citadas anteriormente pueden comprender átomos de halógenos, principalmente cloro o fluor o agrupamientos funcionales tales como un agrupamiento hidroxilo alcohólico o fenólico, carbonil aldehídico o cetónico, amido, epoxi, ciano.

A título de ejemplos de monómeros (M) que posean tales sustituyentes, se pueden citar el aliloxietanol, el p-aliloxifenol, el tetraalilepoxietano, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, el óxido de alilo y de glicidilo, el vinil-4 epoxiciclohexano, el p-cianoestireno, la acrilamida, la N-metilacrilamida, la N-alilacrilamida, la N-metilolacrilamida, la metilvinilcetona, la metilalilcetona, el acrilonitrilo, el metilacrilonitrilo, p-cloroestireno, p-fluorestireno.

El monómero (M) puede añadirse al prepolímero (P) o bien introducirse en la mezcla en cualquier momento en el transcurso de su preparación. La cantidad utilizada se elige de manera que represente menos del 50 %, de preferencia del 5 al 40 % del peso de prepolímero (P) o del peso de la mezcla de los reactivos. El endurecimiento del prepolímero modificado por el monómero (M) puede efectuarse en las condiciones previstas para el endurecimiento del prepolímero no modificado.

Las resinas según la invención pueden estar también modificadas por la adición, antes de endurecimiento, de un polímero insaturado.



Los poliésteres insaturados utilizables son productos bien conocidos. Habitualmente se preparan por policondensación de derivados policarboxílicos y de polioles; por derivados policarboxílicos, se entien
5 den los ácidos, los ésteres de alcoholes inferiores, los cloruros de ácidos y eventualmente los anhídridos. Entre los monómeros sometidos a la policondensación, uno al menos contiene una insaturación de tipo olefíni
10 co. En el ámbito de la presente invención, se citan esencialmente los poliésteres insaturados para los cua
les los derivados policarboxílicos insaturados de partida son diácidos o dianhídridos que tengan un doble enlace de tipo olefínico en alfa, beta. A título de
15 ejemplo, los derivados policarboxílicos pueden ser del tipo maléico, cloromaléico, itacónico, citracónico, aconítico, pirocincónico, fumárico, cloroéndico, endo-
metilentetrahidroftálico, tetrahidroftálico, etilmaléi
20 co, succínico, sebácico, ftálico, isoftálico, tetrahi-
droftálico, adípico, hexahidroftálico. Entre los polio
les más corrientemente utilizados están el etilen glicol, el propilen glicol, el dietilen glicol, el trieti
25 len glicol, el neopentil glicol, el tetraetilen glicol, el butilen glicol, el dipropilen glicol, el glicerol, el trimetilol-propano, el pentaeritritol, el sorbitol,
el bis(hidroximetil)-3,3 ciclohexano.

El término "poliéster insaturado" engloba igualmente las soluciones de los policondensados descritos anteriormente en un monómero (M') que es capaz de copolimerizar con estos. Estos monómeros son igual
30 mente bien conocidos en la técnica de los poliésteres

400137



- 17 -

y, a título de ejemplos, se pueden citar el estireno, el alfa metil estireno, el vinil tolueno, la p. (alfa metil vinil)-benzofenona, el divinil benceno, el óxido de vinilo y de cloro-2 etilo, la N-vinil pirrolidona, la vinil-2 piridina, el indeno, el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, la acrilamida, la N-t-butilacrilamida, el acrilonitrilo, el hexahidro triacrilato-1,3,5-triazina, el ftalato de alilo, el fumarato de alilo, el cianurato de alilo, el fosfato de alilo, el dialil carbonato de dietilén glicol, el lactato de alilo, el malonato de alilo, el tricarbálilato de alilo, el trimetacrilato de alilo, el trimelato de alilo. Cuando se utiliza, el monómero (M) representa generalmente del 10 % al 60 % del peso de la solución de poliéster insaturado.

La preparación de los poliésteres insaturados puede efectuarse por aplicación de métodos conocidos; a este sujeto, se puede por ejemplo hacer referencia a la obra de KIRK-OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology - 2ª edición - Volumen 20.

Las modalidades que se refieren a la introducción y las cantidades de poliéster insaturado así como el endurecimiento en resinas son idénticas a las que se han mencionado anteriormente en el ámbito de la adición de un monómero (M).

La incorporación de un monómero (M) o de un poliéster insaturado conduce a mezclas endurecibles que pueden utilizarse como resinas de impregnación; tras adición de cargas, se las puede emplear como masa de revestimiento.

400137



24 FEB 1972

- 18 -

Las resinas según la invención interesan a los dominios de la industria que requieren materiales de buenas propiedades mecánicas y eléctricas así como de una gran inercia química a temperaturas de 200°C a 300°C. A título de ejemplos, convienen para la fabricación de aislantes en placas o tuberías para transformadores eléctricos, circuitos impresos, piñones, arandelas y topes auto-lubricantes.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1

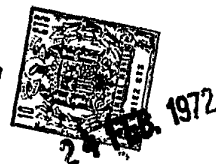
Se mezclan íntimamente 107,3 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, y 20,83 g de benzalazina. La mezcla se dispone a continuación sobre un plato metálico y se mantienen durante 29 mn en un recinto calentado a 150°C.

Tras refrigeración el prepolímero se tritura finamente (diámetro de las partículas inferior a 100 μ). Se obtiene un polvo cuyo punto de reblandecimiento es de 130°C.

Se introducen 25 g de este polvo en un molde cilíndrico (diámetro: 76 mm) que se coloca entre los platos de una prensa previamente calentados a 250°C. Se mantiene el conjunto a ésta temperatura durante 1 hora bajo una presión de 250 bares.

Tras desmoldeo en caliente, el objeto se somete a un tratamiento térmico complementario a 250°C durante 24 horas. Tras refrigeración, presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 10,3 Kg/mm². Tras una prueba térmica de 1.800 horas a 250°C, esta

400137



- 19 -

resistencia es aún de 9,8 Kg/mm².

EJEMPLO 2

Se disuelven 83,25 g de benzalazina en 294 g de dimetil-formamida, a continuación se lleva la solución a 130°C. Se introducen entonces 358 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y a continuación se mantiene el conjunto a 130°C durante 2h 30mn. Tras refrigeración, la solución se introduce en 5 minutos en 1,2 l de agua sometida a una agitación intensa; el prepolímero precipita; se le lava con cuatro recogidas por 250 cm³ de agua a 70°C. Tras secado a 60°C bajo 3 mm de mercurio, se obtienen 429 g de polvo cuyo punto de reblandecimiento es próximo a 152°C.

Se toman 25 g de este polvo que se somete a un moldeo en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El objeto moldeado presenta a 25°C, una resistencia a la flexión a la rotura de 12 Kg/mm². Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 840 h esta resistencia es aún de 9,6 Kg/mm².

EJEMPLO 3

Se mezclan íntimamente 108 g de N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleimida, y 20,83 g de benzalazina. La mezcla se dispone entonces sobre un plato y el conjunto se mantiene a 160°C durante 31 minutos, y a continuación a 200°C durante 30 minutos. Tras refrigeración, el prepolímero se tritura, finamente y a continuación se le añaden 0,43 g de diazabiciclooctano.

Se toman 12,5 g de esta mezcla, a los cuales se incorporan 12,5 g de fibras de vidrio cortas (longitud 3 mm). Con este prepolímero cargado, se efectúa



túa a continuación un moldeo en las condiciones descri-
tas en el ejemplo 1. El objeto moldeado presenta a
25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 27,8
kg/mm². A 250°C esta resistencia es aún de 18,3 Kg/
mm².

5

EJEMPLO 4

Se reproduce la experiencia descrita en el
ejemplo precedente pero utilizando como bis-imida 80,4
g de N,N'-4,4'-metafenilen-bis-maleimida, el prepolíme-
ro se obtiene por calentamiento de la mezcla a 160°C
durante 31 minutos.

10

El objeto moldeado presenta a 25°C una re-
sistencia a la flexión a la rotura de 21,7 Kg/mm². A
250°C esta resistencia es de 19,5 Kg/mm².

15

EJEMPLO 5

Se prepara un prepolímero calentado a 150°C,
durante 19 mn, una mezcla íntima de 214,6 g de N,N'-4,
4'-difenil-metano-bis-maleimida y 47,5 g de benzalazi-
na. El prepolímero se tritura a continuación finamen-
te. Se toman 28 g de polvo que se introduce en 34 g
de agua bajo viva agitación.

20

Por medio de la suspensión así preparada,
se impregna 13,5 dm² de un tejido de vidrio del tipo
saten que tenga un peso específico de 308 g/m²; este
tejido ha sufrido previamente un desengrasado térmico
y a continuación un tratamiento por gamma-aminopropil-
trietoxisilano. El tejido enlucido se seca a continua-
ción a 130°C durante 25 mn bajo 500 mm de mercurio. En
este tejido pre-impregnado, se cortan 12 muestras cua-
dradas (10 cm x 10 cm) que se apilan cruzando trama y

25

30

400137



24 FEB. 1972

- 21 -

urdimbre. El apilamiento se coloca a continuación entre los platos de una prensa precalentados a 250°C. Se aplica una presión de 40 bares, y a continuación se mantiene el conjunto en estas condiciones durante 30 minutos. En el transcurso de la refrigeración, se libera el estratificado cuando la temperatura alcanza 150°C. Este estratificado contiene, en peso, 35,8 % de resina y presenta a 250°C, una resistencia a la flexión a la rotura de 38,6 kg/mm². Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 500 horas, esta resistencia es de 39,4 kg/mm² (medida igualmente a 250°C).

EJEMPLO 6

Se mezclan íntimamente 268,7 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y 52 g de benzalazina. Se toman de esta mezcla tres muestras de 63 g a partir de las cuales se preparan tres composiciones C₁, C₂ y C₃ añadiéndolas respectivamente:

- 7 g de terfenilo (C₁)
- 7 g de ftalato de alilo (C₂)
- 7 g de un poliéster insaturado preparado por calentamiento bajo nitrógeno a 175°C durante 12 horas de 46 Kg de ácido clorédico, 13,7 Kg de ácido málico y 14,85 Kg de etilen glicol (C₃).

Cada una de las composiciones se lleva a 150°C durante 41 minutos; tras refrigeración, las composiciones C₁ y C₂ se someten a un calentamiento complementario progresivo de 85 a 110°C durante 15 horas. Tras trituración, se obtienen polvos que se someten a un moldeo en las condiciones descritas en el ejemplo 1. Los objetos moldeados presentan a 25°C una resistencia



a la flexión a la rotura que es respectivamente de 13, 11,4 y 13,5 Kg/mm². Tras un esfuerzo térmico a 250°C esta resistencia toma los valores siguientes:

- 9,1 Kg/mm² para (C₁) después de 1000 h.
- 5 - 7,9 Kg/mm² para (C₂) después de 1490 h.
- 8,5 Kg/mm² para (C₃) después de 1000 h.

EJEMPLO 7

Se reproduce la experiencia descrita en el ejemplo 1 pero a partir de 35,8 g de N,N'-4,4'-difenil metano-bis maleimida y de 9,46 g de benzalazina, efectuándose el moldeo, por otra parte, bajo 200 bares.

El tratamiento térmico complementario se efectúa a 250°C durante 48 horas. Al término de este tratamiento, presenta, a 25°C, una resistencia a la flexión a la rotura de 9,9 Kg/mm², a 250°C esta resistencia es de 5,5 Kg/mm².

EJEMPLO 8

Se prepara un prepolímero a partir de una mezcla que comprende, además de los reactivos utilizados en el ejemplo precedente, 4 g de N-fenilmaleimida; la mezcla se calienta a 150°C durante 25 mn. Tras refrigeración, se efectúa un moldeo y un tratamiento térmico complementario en las condiciones descritas en el ejemplo 7.

Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 170 mn, la pérdida de peso observada sobre una muestra del objeto moldeado es inferior al 2,4 %.

N O T A

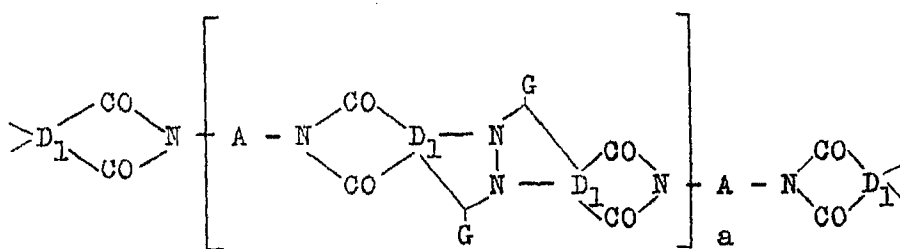
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la prácti-

400137



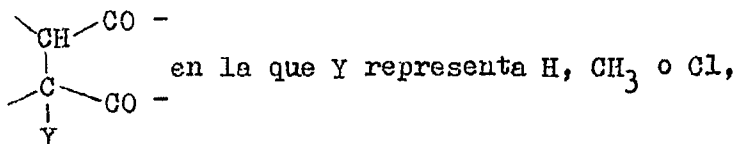
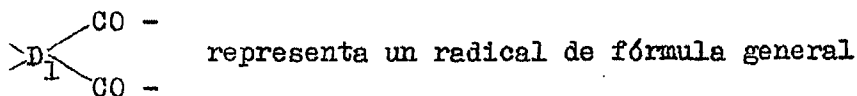
ca, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, No. 71 06288 de 24 de febrero de 1971, acogéndose 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 una Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS TERMOESTABLES A BASE DE POLIIMIDAS TRIDIMENSIONALES, caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de resinas termoestables a base de poliimidas tridimensionales, del tipo que comprenden motivos tridimensionales de fórmula general



en la que:

a puede ser nulo o representar un número entero de 1 a 5,

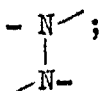




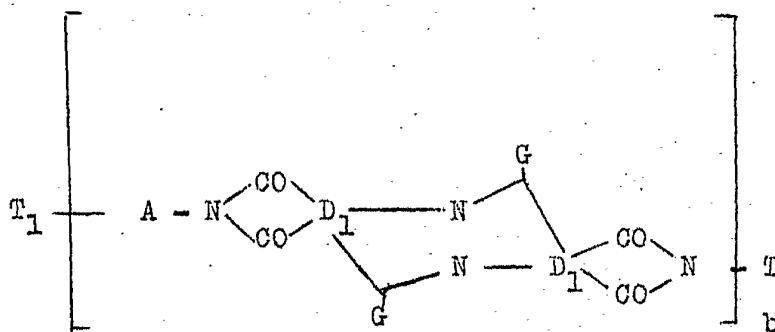
G representa un radical aromático monovalente,
te,

A representa un radical orgánico divalente que
posea al menos dos átomos de carbono, y que

5. contienen en promedio al menos 4,4, y como máximo, aproximadamente 20 radicales $>D_1<$ por cada radical



10.



15.

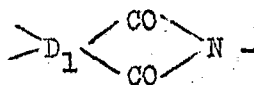
en la que:

A, D_1 y G tienen el significado anteriormente
indicado,

T representa un radical orgánico monovalente,

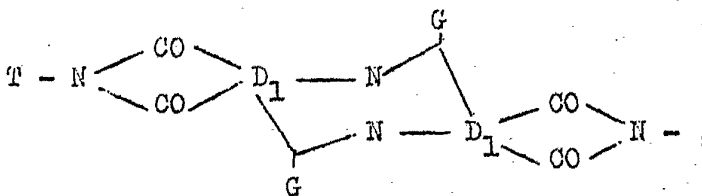
20.

T_1 representa un radical



o un radical

25.

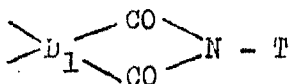


30.

b puede ser nulo o representar un número

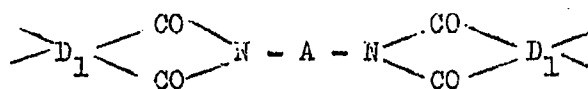


entero de 1 a 4, y que como máximo contienen aproximadamente 30 radicales



5.

por cada 100 radicales



10.

caracterizado porque se calienta entre 50°C y 350°C una mezcla que comprende:

- una alazina de fórmula general

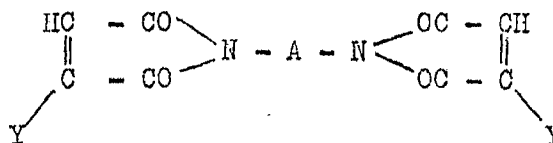


15.

en la que el símbolo G tiene el significado anteriormente indicado,

- y una bis-imida de fórmula general:

20.



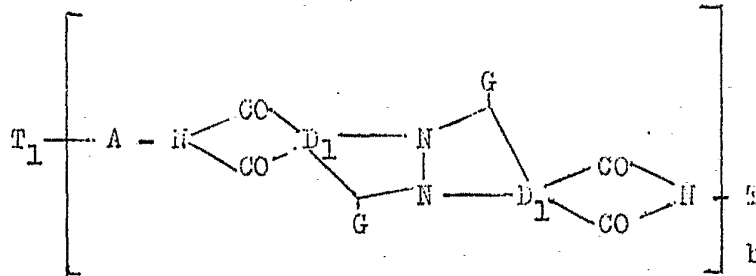
en la que A e Y tienen los significados anteriormente indicados, en cantidades tales que haya en promedio 2,2 y como máximo 10 moles de bis-imida por mol de alazina.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de resinas que comprenden además motivos y/o moléculas de fórmula general:



5.



en la que:

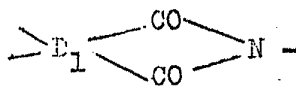
A, D₁ y G tienen el significado anteriormente indicado,

10.

T representa un radical orgánico monovalente,

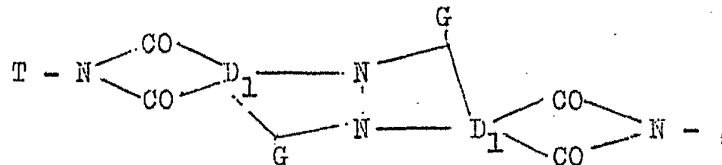
T₁ representa un radical

15.



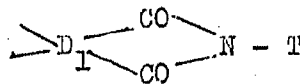
o un radical

20.

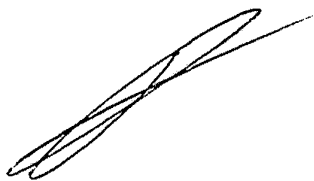


b puede ser nulo o representar un número entero de 1 a 4, y que como máximo contienen aproximadamente 30 radicales

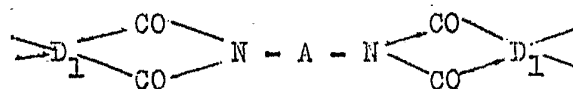
25.



por cada 100 radicales



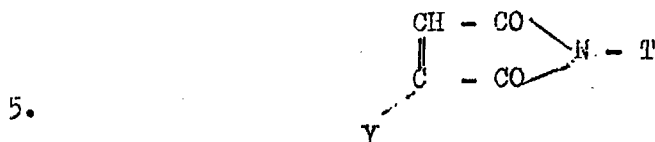
30.



caracterizado porque la mezcla de los productos de



partida comprende además una mono-imida de fórmula general:



en la que los símbolos Y y T tienen los significados anteriormente indicados en proporciones tales que haya como máximo 30 moles de mono-imida por cada 100 moles de bis-imida.

10. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se prepara un prepolímero por calentamiento de la mezcla de los reactivos en masa hasta la obtención de un líquido homogéneo y a continuación se endurece el prepolímero por calentamiento subsecuente entre 150°C y 350°C.

15. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se prepara un prepolímero por calentamiento de los reactivos en solución en un disolvente polar a una temperatura comprendida entre 50°C y 180°C, y a continuación se endurece el prepolímero por calentamiento subsecuente entre 150°C y 300°C.

20. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende mezclar además un adyuvante aromático que posea de 2 a 4 ciclos bencénicos, no sublimable a la presión atmosférica hasta 250°C y cuyo punto de ebullición es superior a 250°C.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones

30.



400137

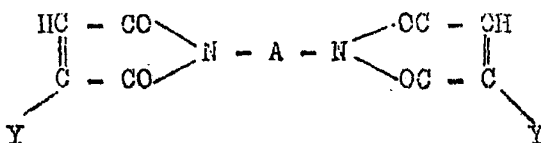
anteriores, caracterizado por que se calienta entre 50 y 350°C una mezcla que comprende:

- una alazina de fórmula general:



5.

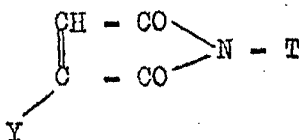
- una bis-imida de fórmula general:



10.

- un poliéster insaturado y/o un monómero polimerizable diferente a una imida y que comprende al menos un agrupamiento -CH = C de tipo vinílico, maléico, alílico o acrílico, y eventualmente una mono-imida de fórmula general:

15.

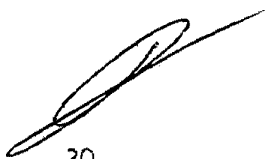


20.

en las que los símbolos G, A, Y y T tienen los significados anteriormente indicados, tomándose los reactivos en cantidades tales que haya en promedio al menos 2,2 y como máximo 10 moles de bis-imida por mol de alazina, como máximo 30 moles de mono-imida por cada 100 moles de bis-imida y como máximo 50 % en peso de poliéster insaturado y/o de monómero polimerizable diferente a la imida con relación al peso del conjunto bis-imida + alazina + eventualmente mono-imida, pudiéndose mezclar el poliéster y el monómero polimerizable diferente a una imida inicial-

25.

30.





400137

mente con los restantes constituyentes o tras una prepolimerización de la mezcla bis-imida + alazina + eventualmente mono-imina.

5. 7.- Procedimiento para la obtención de resinas termoeestables a base de poliimidadas tridimensionales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid,

24 FEB. 1972

24 FEB. 1972
FACONTE-BOULENGE, S.A.

L. GÓMEZ ACEBO Y MODA
D. G. Fernández F. Hernández Ruiz