

400138  
24  
RECEIVED

400138

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 3868.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C	
CLASE 08	08
CLASE F	G

*Memoria Descriptiva*

sobre:

Procedimiento para la obtención de resinas termoestables a base de poliimidias tridimensionales.

=====

*Solicitante*

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

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de nuevas resinas termoestables a base de poliimidias tridimensionales.

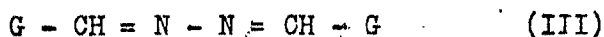
5. En la patente francesa 1.555.564, se han descrito resinas termoendurecidas obtenidas haciendo reac



400138



en la que x representa un número entero al menos igual a 2 y R' representa un radical orgánico de valencia x, y un aldehído-azina de fórmula general:



(designada en toda la descripción siguiente por el término de alazina)

5.

en la que G representa un radical aromático monovalente. Estas resinas se caracterizan además porque los reactivos se utilizan en proporciones tales que si

10.

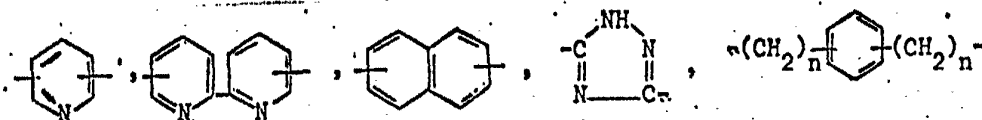
$N_1$  representa el número de moles de bis-imida utilizadas  
 $N_2$  representa el número de moles de poliamina utilizadas  
 $N_3$  representa el número de moles de alazina utilizadas,  
 la relación

$$\frac{N_1}{\frac{2N_2}{x} + N_3} \quad (IV)$$

es al menos igual a 1,3, estando x definido como anteriormente.

15.

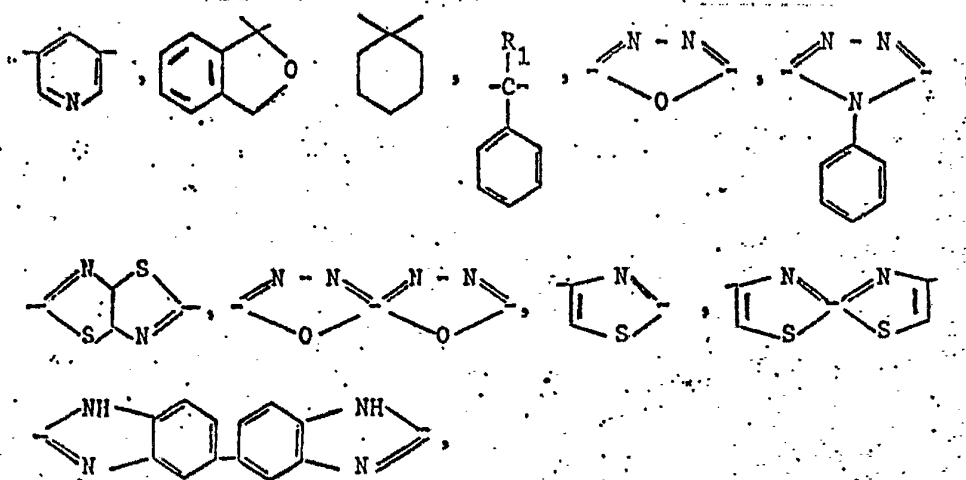
En la fórmula (I) el símbolo A puede representar un radical alquileno lineal o ramificado que tenga menos de 13 átomos de carbono, un radical fenileno, ciclohexileno, uno de los radicales de fórmulas:





24 FEB. 1972

- donde n representa un número entero de 1 a 3. El símbolo A puede representar igualmente 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 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-,



- donde R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexilo, X representa un radical alquileo que tenga menos de 13 átomos de carbono. Además, los diferentes radicales fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos metilo.
15. A título de ejemplos específicos de bis-imidas (I) se pueden citar:
- la N,N'-etilen-bis-maleimida,
  - la N,N'-hexametilen-bis-maleimida,
  - la N,N'-metafenilen-bis-maleimida,
20. 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,  
 la N,N'-4,4'-difenilsulfona-bis-maleimida,  
 5. la N,N'-4,4'-díciclohexilmetano-bis-maleimida,  
 la N,N'- $\alpha, \alpha'$ -4,4'-dimetilen ciclohexano-bis-maleimida,  
 la N,N'-metaxililen-bis-maleimida,  
 la N,N'-paraxililen-bis-maleimida,  
 la N,N'-4,4'-difenil-1,1 ciclohexano-bis-maleimida,  
 10. la N,N'-4,4'-difenilmetano bis-cloromaleimida,  
 la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-citraconimida,  
 la N,N'-4,4'-difenil-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,  
 15. la N,N'-3,5-triazol-1,2,4-bis-maleimida,

Estas bis-imidas pueden prepararse por aplicación de los métodos descritos en la patente americana 3 018 290 y la patente inglesa 1 137 592.

20. La poliamida (II) puede ser una diamina bprimaria de fórmula general



25. en la que el símbolo E representa uno de los radicales representado por el símbolo A. Como ejemplos de diaminas bprimarias utilizables, se pueden citar: el diamino-4,4' díciclohexilmetano, el diamino-1,4 ciclohexano, la diamina-2,6 piridina, la metafenilen diamina, la parafenilen diamina, el diamino-4,4'-difenilmetano, el bis(amino-4 fenil)-2,2 propano, la benzidina, el óxido de diamino-4,4' fenilo, el sulfuro de diamino-4,4' fenilo, la diamino-4,4'

400138

- 6 -



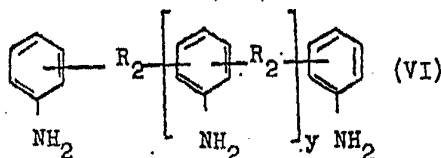
24 FEB. 1972

- difenilsulfona, el óxido de bis(amino-4 fenil) metilfosfina, el óxido de bis(amino-4 fenil)fenilfosfina, la N,N-bis(amino-4 fenil)metilamina, el diamino-1,5 naftaleno, la metaxililen diamina, la paraxililen diamina, el bis(para-aminofenil)-1,1 ftalano, la hexametilen diamina, el diamino-6,6' biperidilo-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(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' bibenzimidazol-5,5', la diamino-4,4' benzanilida, el diamino-4,4' benzoato de fenilo, la N,N'-bis(amino-4 benzoil)p-fenilen diamina, el bis(m-aminofenil)3,5 fenil-4 triazol 1,2,4, el N,N'-bis(p-aminobenzoil) diamino-4,4' difenilmetano, el bis p-(amino-4 fenoxicarbonil)benceno, el bis p-(amino-4 fenoxi)benceno, el diamino-3,5 triazol-1,2,4, el bis(amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 etano, la bis(amino-4 fenil)-3,5 piridina.

- Entre las poliaminas (II) diferentes a las diaminas biprimarias, se utilizarán de preferencia las que tengan menos de 50 átomos de carbono y que posean de 3 a 5 agrupamientos  $-NH_2$  por molécula. Los agrupamientos  $-NH_2$  pueden estar enlazados a un núcleo bencénico eventualmente sustituido por agrupamientos metilo, a un núcleo naftalénico, piridínico o triazínico; igualmente pueden estar enlazados a varios núcleos bencénicos unidos entre sí por un



- enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte que puede ser uno de los descritos anteriormente en el ámbito de la definición del símbolo A o bien -N-, -CH-, -OP(O)O-, -P(O)-. Como ejemplos de tales poliaminas, se pueden citar el triamino-1,2,4 benceno, el triamino-1,3,5 benceno, el triamino-2,4,6 tolueno, el triamino-2,4,6 trimetil-1,3,5 benceno, el triamino-1,3,7 naftaleno, el triamino-2,4,4' difenilo, la triamino-2,4,6 piridina, el triamino-2,4,4' óxido de fenilo, el triamino-2,4,4'-difenilmetano, la triamino-2,4,4' difenilsulfona, la triamino-2,4,4' benzofenona, el triamino-2,4,4' metil-3 difenilmetano, la N,N,N-tri(amino-4 fenil)amina, el tri(amino-4 fenil)metano, el triamino-4,4',4'' ortofosfato de fenilo, el óxido de tri(amino-4 fenil) fosfina, el triamino-3,5,4' benzanilida, la melamina, la tetraamino-3,5,3',5' benzofenona, el tetraamino-1,2,4,5 benceno, el tetraamino-2,3,6,7 naftaleno, la diamino-3,3' benzidina, el tetraamino-3,3',4,4' óxido de fenilo, el tetraamino-3,3',4,4'-difenilmetano, la tetraamino-3,3',4,4' difenilsulfona, la bis(diamino-3,4 fenil)-3,5 piridina, los oligómeros de fórmula



- donde y representa un número entero de 1 a 3, y el símbolo R<sub>2</sub> representa un radical hidrocarbonado divalente que tenga de 1 a 8 átomos de carbono, que se forman en el transcurso de la condensación de la anilina con un aldehído o de una cetona de fórmula general





- en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de carbono del radical  $R_2$ ; a título de ejemplos de andehidos y cetonas de fórmula (VII), se pueden citar : el formol, el acetaldehido, el oenantal, el benzaldehido, la acetona, la metil-etilcetona, la hexanona-2, la ciclohexanona, la acetofenona.
- 5.

- En la fórmula (III), el símbolo G puede representar un radical fenilo eventualmente sustituido por átomos, radicales o agrupamientos inertes tales como F, Cl,  $CH_3$ ,  $OCH_3$  y  $NO_2$ . Entre las alazinas utilizables, se pueden citar la benzalazina, la p.metoxi-benzalazina, la p.nitrobenzalazina, la p.clorobenzalazina.
- 10.

- Para la preparación de las resinas según la invención, debe entenderse que se puede utilizar una mezcla de bis-imida así como una mezcla de alazinas. Igualmente, debe entenderse que por el término poliamina, se quiere designar igualmente mezclas de poliaminas de igual funcionalidad, o bien también mezclas de poliaminas de las cuales al menos dos poseen funcionalidades diferentes. Se utiliza generalmente una o varias diaminas bprimarias eventualmente en asociación con una o varias poliaminas de funcionalidad superior y que pueden representar, en peso, hasta el 50 % del peso de las diaminas utilizadas. Se eligen de preferencia las cantidades de reactivos tales que la relación (IV) esté comprendida entre 1,5 y 10. Las cantidades de poliamina y de alazina se eligen generalmente de manera que la relación
- 15.
- 20.
- 25.

$$\frac{x N_3}{2 N_2} \quad (\text{VIII})$$

esté comprendida entre 0,05 y 20 y de preferencia entre

400138

- 9 -



0,1 y 10, x, N<sub>2</sub> y N<sub>3</sub> tienen el significado anteriormente indicado.

5. La preparación de las resinas según la invención puede efectuarse ventajosamente en dos tiempos. En un primer estadio, se puede preparar un prepolímero (PP) que puede conformarse en estado de solución, de suspensión, de polvo o bien incluso en estado de masa líquida.

10. Los prepolímeros pueden prepararse en masa calentando la mezcla de los reactivos hasta la obtención de un líquido homogéneo. 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 50°C y 180°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. Según una modalidad particular, se puede preparar el prepolímero (PP) a partir de la alazina y de un prepo-

25.

30.



límico ( $P_1$ ) obtenido calentando la mezcla de bis-imida y de poliamina. También se puede preparar previamente un prepolímico ( $P_2$ ) calentando la mezcla de la alazina y de la bis-imida y a continuación combinarle con la poliamina para obtener el prepolímico (PP).

5. Cualquiera que sea la modalidad adoptada, la preparación de los prepolímeros puede efectuarse en presencia de un catalizador constituido por un ácido fuerte. Por ácidos fuertes, se entiende en el sentido de Bronsted mono- o poliácidos de los cuales al menos una de las funciones posee una constante de ionización  $pK_a$  inferior a 4,5. Puede tratarse de ácidos minerales tales como clorhídrico sulfúrico, nítrico fosfórico, eventualmente sustituidos por un radical orgánico y entre estos últimos, se pueden citar los ácidos sulfónicos o fosfónicos. Igual

10. mente puede tratarse de ácidos carboxílicos que pueden ser agrupamientos que no perturban la reacción entre la bis-imida, la poliamina y la alazina. El ácido preferido es el ácido maleico. Se emplean generalmente cantidades ponderales de ácido que representan del 0,5 al 5% con relación al peso de la bis-imida (I) utilizada.

15. 20.

Los prepolímeros pueden utilizarse en estado de masa líquida, una simple colada en caliente basta para el conformado. También se puede, tras refrigeración y trituración, utilizarles en forma de polvos que se prestan

25. notablemente a las operaciones de moldeo 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

30.



artículos intermedios preimpregnados cuya armadura puede estar constituida por materias fibrosas a base de silicato o de óxido de aluminio o de zirconio, de carbono, de grafito, de boro, de amianto o de vidrio.

5. En un segundo estadio, los prepolímeros pueden endurecerse por calentamiento hasta temperaturas del orden de  $350^{\circ}$ , generalmente comprendidas entre  $150^{\circ}$  y  $300^{\circ}\text{C}$ ; un conformado complementario puede efectuarse durante el endurecimiento, eventualmente bajo vacío o presión superatmosférica, estas operaciones pueden ser igualmente consecutivas. El endurecimiento puede efectuarse en presencia de un iniciador de polimerización radicalar tal como el peróxido de lauroilo, el azobisisobutironitrilo, o de un catalizador de polimerización aniónico tal como el diazabicyclooctano.
- 10.
- 15.

- Para la preparación de las resinas destinadas más particularmente para la fabricación de piezas moldeadas por compresión una variante consiste en someter al endurecimiento en las condiciones previstas anteriormente una mezcla de un prepolímero ( $\text{PP}_1$ ) obtenido a partir de una parte de bis-imida y de la poliamina y de un prepolímero ( $\text{PP}_2$ ) obtenido a partir de la alazina y del resto de bis-imida. Si se designa por  $n_2$  y  $n_3$  el número de moles de bis-imida utilizadas para la preparación de los prepolímeros ( $\text{PP}_1$ ) y ( $\text{PP}_2$ ) respectivamente, se emplearán de preferencia cantidades de bis-imida tales que, estando elegidas previamente las cantidades de poliamina y de alazina, la relación
- 20.
- 25.

$$\frac{x n_2}{2 N_2} \text{ sea al menos igual a } 1,2 \text{ y la relación}$$

30.

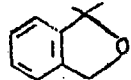

400138

- 12 -



$\frac{n_3}{N_3}$  sea al menos igual a 2,2,

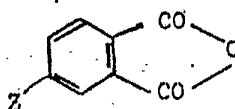
x,  $N_2$  y  $N_3$  tienen el significado anteriormente indicado. Los prepolímeros ( $PP_1$ ) y ( $PP_2$ ) pueden prepararse por aplicación de los métodos descritos anteriormente para la obtención del prepolímero (PP). En lo que sigue, se designará igualmente por prepolímeros (PP) las mezclas de prepolímeros ( $PP_1$ ) y ( $PP_2$ ).

- Las resinas según la invención pueden comprender a título de adyuvantes, un compuesto aromático (AR) que
10. posea de 2 a 4 ciclos bencénicos, no sublimable a la presión atmosférica hasta  $250^{\circ}\text{C}$  y cuyo punto de ebullición sea superior a  $250^{\circ}\text{C}$ ; la adición de estos compuestos aromáticos contribuye generalmente a disminuir el punto de reblandecimiento de los polímeros. En estos compuestos
15. aromáticos, los ciclos bencénicos pueden formar núcleos condensados, estar unidos entre sí por un enlace de valencia o por un átomo o agrupamiento inerte tal como  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\underset{|}{\text{CH}}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , ,
20. ,  $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\underset{|}{\text{N}}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\underset{\downarrow}{\text{N}}=\text{N}-$ , entendiéndose que en un mismo compuesto la asociación<sup>0</sup> global de los ciclos puede proceder de una combinación de estos diferentes tipos de asociación. Los ciclos bencénicos pueden estar sustituidos por
25. radicales inertes tales como  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$  y  $-\text{NO}_2$ . A título de ejemplos 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
30. p-fenilbenzofenona, la p-fluorbenzofenona, la difenilamina,

400138<sup>13</sup> -

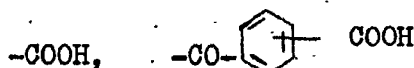


- la difenilmetilamina, la trifenilamina, el azobenceno, el dimetil-4,4' azobenceno, el azoxibenceno, el difenilmetano, el difenil-1,1 etano, el difenil-1,1 propano, el trifenilmetano, la difenilsulfona, el sulfuro de fenilo, el difenil-1,2 etano, el p-difenoxibenceno, el difenil-1,1 ftalano, el difenil-1,1 ciclohexano, el benzoato de fenilo, el benzoato de bencilo, el tereftalato de p-nitrofenilo, la benzanilida. Estos adyuvantes aromáticos pueden utilizarse hasta proporciones del orden del 10 % en peso, referidos al peso de prepolímero (PP) o al peso total de los reactivos de partida. El adyuvante (AR) puede añadirse al prepolímero (PP), o introducirse en la mezcla en cualquier momento en el transcurso de su preparación.
15. Se pueden acrecentar las propiedades mecánicas de las resinas destinadas a sufrir pruebas térmicas de larga duración por la incorporación de un anhídrido de ácido aromático tri- ó tetracarboxílico. Puede tratarse de monoanhídridos tales como los de fórmula general

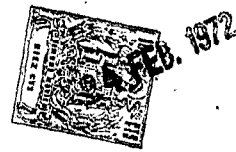


(IX)

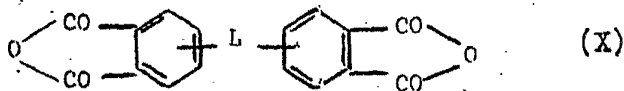
20. en la que el símbolo Z puede representar un agrupamiento tal como



Entre estos monoanhídridos, se pueden mencionar mas particularmente el anhídrido trimélico, el anhídrido



de ácido benzofenona tricarbóxico-3,4,4'. Igualmente puede tratarse de dianhídridos tales como el anhídrido piromélico o un dianhídrido de fórmula general



5. en la que el símbolo L puede representar un radical di-valente tal como  $-N=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-\text{[C]}-\text{CO}-$ . Entre estos últimos dianhídridos, se pueden mencionar mas particularmente el anhídrido azoftálico, y los dianhídridos de los ácidos m. ó p. bis(dicarboxi-3,4 benzoyl) benceno. El anhídrido se incorpora ventajosamente al prepolímero
10. (PP) en cantidades del orden del 1 al 5 % en peso, referidas al peso del prepolímero.
15. Las resinas según la invención pueden modificarse igualmente por la adición, antes del endurecimiento, de un monómero (M) diferente a la bis-imida y que comprenda al menos un agrupamiento  $-\text{CH}=\text{C}$  polimerizable que puede ser del tipo vinílico maleico, alílico y acrílico. Los monómeros (M) pueden poseer varios agrupamientos  $-\text{CH}=\text{C}$  con la condición de que los dobles enlaces no esten en posición conjugada. En un mismo monómero, estos agrupamientos pueden pertenecer a un mismo tipo o bien ser de
20. tipos diferentes. Se puede emplear un monómero de fórmula dada o una mezcla de monómeros copolimerizables.
25. 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 o aromáticos tales como fórmico, acético, propiónico, butírico, oxálico, malónico, succínico, adípico, sebáico, acrílico, metacrílico, fenilacrílico, crotónico, maleico, fumático, itacónico, citracónico, tetrahidroftálico, acetilen-dicarboxílico, benzóico, 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 ésteres 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, el trimelato de trialilo.

- Como éteres utilizables, se pueden citar el éter-óxido 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 de fenilo.

- 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.

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



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

5. 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 pueden mencionar el viniloxitrimetilsilano, el dialil-1,3 tetrametildisiloxano, el óxido de alildimetilfosfina, el ortofosfato de alilo, el metilfosfonato de alilo, el paravinilfenilboronato de metilo, el trialilborazol, el trialilboroxol, el trialiltriclorofosfaceno, el fosfato de alilo, el alilfosfonato de alilo.
- 10.

15. 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, carbonilo aldehídico o cetónico, amido, epoxi, ciano.
- 20.

- 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 metilvinil-cetona, la metilalilcetona, el acrilonitrilo, el metil-acrilonitrilo, p-cloroestireno, p-fluorestireno,
- 25.

30. El monómero (M) puede añadirse al prepolímero (PP)



- 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 (PP) o del peso total de los reactivos de partida.

El endurecimiento del prepolímero modificado por el monómero (M) puede efectuarse en las condiciones previstas para el endurecimiento del prepolímero no modificado.

10. 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 entienden 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 olefínico. En el ámbito de la presente invención, se citan esencialmente los poliésteres insaturados para los cuales los derivados policarboxílicos insaturados de partida son diácidos o dianhídridos que tengan un doble enlace de tipo olefínico en alfa, beta. A título de ejemplo, los derivados dicarboxílicos pueden ser del tipo maleico, cloromaleico, itacónico, citracónico, aconítico, pirocincónico, fumarico, cloroéndico, endometilentetrahidroftálico, tetrahidroftálico, etilmaleico, succínico, sebácico, ftálico, isoftálico, tetrahidroftálico, adípico, hexahidroftálico. En-



entre los polioles más corrientemente utilizados están el etilen glicol, el propilen glicol, el dietilen glicol, el trietilen 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 ciclohexeno,

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 igualmente bien conocidos en la técnica de los poliésteres y, a título de ejemplos, se pueden citar el estireno, el alfa-metilestireno, el viniltolueno, la p.(alfametilvinil)-benzofenona, el divinilbenceno, el óxido de vinilo y de cloro-2 etilo, la N-vinilpirrolidona, la vinil-2 piridina, el indeno, el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, la acrilamida, la N-t-butylacrilamida, el acrilonitrilo, el hexahidrotriacrilo-1,3,5-s-triazina, el ftalato de alilo, el fumarato de alilo, el cianurato de alilo, el fosfato de alilo, el dialilcarbonato de dietilen glicol, el lactato de alilo, el malonato de alilo, el tricarballylato de alilo, el trimesato 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.

400138

- 19 -



FEB. 1972

5. 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).

10. 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.

15. 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.

20. EJEMPLO 1

25. Se mezclan íntimamente 71,6 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, 3,34 g de benzalazina y 12,7 g de diamino-4,4'-difenilmetano. La mezcla se dispone a continuación sobre un plato metálico y se mantiene durante 45 mn en un recinto calentado a 145°C, a continuación durante 14 horas a 130°C.

30. 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 140°C. Se introducen 25 g de este polvo en un molde ci-



- límprico (diámetro: 76 mm) que se coloca entre los platos de una prensa previamente calentados a 250°C. Se mantiene el conjunto a esta temperatura durante 1 hora bajo una presión de 200 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 15,6 Kg/mm<sup>2</sup> (distancia entre apoyos: 25,4 mm). Tras una prueba térmica de 1.000 horas a 250°C, esta resistencia es aún de 14,8 Kg/mm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 2

- Se prepara un prepolímero calentado a 150°C, durante 50 mn, la mezcla de los reactivos descritos en el ejemplo 1.
- Tras refrigeración y trituración se obtiene un polvo cuyo punto de reblandecimiento es de 115°C.
- a) se toman 28 g de polvo que se introduce en 40 g de agua bajo viva agitación. Por medio de la suspensión así preparada, se impregna una muestra (30 cm x 45 cm) de un tejido de vidrio del tipo satén que tenga un peso específico de 308 g/m<sup>2</sup>; este tejido ha sufrido previamente un desengrasado térmico y a continuación un tratamiento por gamma-aminopropiltriétoxissilano. El tejido enlucido se seca a continuación a 140°C durante 25 mn en atmósfera ventilada. En este tejido pre-impregnado, se cortan 12 muestras (10 cm x 11 cm) que se apilan cruzando trama y urdimbre. El apilamiento se coloca a continuación entre los platos de una prensa precalentados a 130°C y se aplica una presión de 40 bares. Se eleva entonces progresivamente la temperatura hasta 250°C en 30



400138

- 21 -

5. mn. En el transcurso de la refrigeración, se libera el estratificado cuando la temperatura alcanza  $150^{\circ}\text{C}$  y a continuación se le somete a un tratamiento térmico complementario durante 24 h a  $250^{\circ}\text{C}$ . Tras refrigeración presenta, a  $25^{\circ}\text{C}$ , una resistencia a la flexión a la rotura de  $50,3 \text{ kg/mm}^2$  (distancia entre apoyos: 50 mm). Tras un esfuerzo térmico a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 200 horas, esta resistencia es aun de  $29 \text{ kg/mm}^2$ .

10. b) Se toman 12,5 g de polvo de prepolímero al cual se incorporan 12,5 g de fibras de vidrio cortas (longitud: 3 mm). Con este prepolímero cargado se efectúa a continuación un moldeo en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El objeto moldeado presenta a  $25^{\circ}\text{C}$  una resistencia a la flexión a la rotura de  $16,3 \text{ kg/mm}^2$ . Tras un esfuerzo térmico a  $250^{\circ}\text{C}$  durante 500 horas esta resistencia es aún de  $12 \text{ kg/mm}^2$ .

15. EJEMPLO 3

20. Se mezclan intimamente 72 g de N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maliamida, 6,67 g de benzalazina y 9,6 g de diamino-4,4'-difeniléter. La mezcla se dispone entonces sobre un plato metálico y a continuación se mantiene durante 40 mn en un recinto a  $165^{\circ}\text{C}$ .

25. Tras refrigeración el prepolímero se tritura, y se calienta el polvo obtenido a  $130^{\circ}\text{C}$  durante 17 horas. Este polvo presenta entonces un punto de reblandecimiento de  $153^{\circ}\text{C}$ . Se toman 25 g que se someten a un moldeo en las condiciones descritas en el ejemplo 1. El objeto moldeado presenta a  $25^{\circ}\text{C}$  una resistencia a la flexión a la rotura de  $12 \text{ kg/mm}^2$ . Tras un esfuerzo térmico a  $250^{\circ}\text{C}$  durante 1540 horas, esta resistencia es aún de

30.

400138



7,8 kg/mm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 4

Se prepara un prepolímero calentando a 145°C durante 49 mn una mezcla obtenida a partir de 32,2 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, 1,25 g de benzalazina y 10,7 g de diamino-4,4'-difenilmetano. Este prepolímero se reblandece a 158°C. Se prepara a continuación un objeto moldeado en las condiciones descritas en el ejemplo 1, la duración del tratamiento térmico complementario es sin embargo de 48 horas. El objeto moldeado presenta a 250°C una resistencia a la flexión a la rotura de 4,2 kg/mm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 5

Se mezclan intimamente 35,8 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, 6,67 g de benzalazina, 1,59 g de diamino-4,4'-difenilmetano, 0,36 g de ácido maleico y 72mg de diazabicyclooctano. Esta mezcla se calienta a continuación a 150°C durante 35 mn. Tras trituration, el prepolímero presenta un punto de reblandecimiento de 192°C. Se toman 25 g que se someten a un moldeo en las condiciones descritas en el ejemplo 1, la duración del tratamiento térmico complementario es sin embargo de 60 horas. El objeto moldeado presenta a 250°C una resistencia a la flexión a la rotura de 9,1 kg/mm<sup>2</sup>. Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 840 horas, esta resistencia alcanza 10,3 kg/mm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 6

a) Se prepara un prepolímero (PP<sub>1</sub>) calentando a 160°C durante 30 mn una mezcla obtenida a partir de 71,6 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y 17,82 g de

400138

-23-



diamino-4,4'-difenilmetano. Tras refrigeración el prepolímero se tritura dinamente.

5. b) Se disuelven 83,25 g de benzalazina en 294 g de dimetilformamida, y 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 2 h 30 mn. Tras refrigeración, la solución se introduce en 5 mn en 1,2 l de agua sometida a una agitación intensa; se forma un precipitado que se lava con 4 recogidas por 250 cm<sup>3</sup> de agua a 70°C. Tras secado a 60°C bajo 3 mm de mercurio, se obtienen 429 g de polvo de prepolímero (PP<sub>2</sub>) cuyo punto de reblandecimiento es de 152°C.
- 10.

15. c) Se mezclan intimamente 10 g de prepolímero (PP<sub>1</sub>) y 15 g de prepolímero (PP<sub>2</sub>) y se utiliza esta mezcla para la realización de un objeto moldeado en la condición descrita en el ejemplo 1. La duración del tratamiento térmico complementario es de 60 horas. El objeto moldeado presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 10,8 kg/mm<sup>2</sup>. Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 840 horas, esta resistencia permanece invariable.
- 20.

25. d) Se efectúa un moldeo en las condiciones descritas en c) pero utilizando 20 g de prepolímero (PP<sub>1</sub>) y 5 g de prepolímero (PP<sub>2</sub>). El objeto moldeado presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 13,2 kg/mm<sup>2</sup>. Tras un esfuerzo térmico a 250°C durante 840 horas, esta resistencia es aún de 11,7 kg/mm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 7

30. Se prepara un prepolímero calentando a 150°C duran



- te 28 mn una mezcla constituida por 35,8 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, 6,67 g de benzalazina y 1,59 g de diamino-4,4'-difenilmetano. Tras refrigeración y trituración se toman 25 g del prepolímero que se introducen en el molde descrito en el ejemplo 1. El molde se coloca entre los platos de una prensa previamente calentada a 250°C, y se mantiene el conjunto a esta 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 11,4 kg/mm<sup>2</sup>. Esta resistencia permanece inalterada después de un esfuerzo térmico a 300°C durante 500 horas.
15. EJEMPLO 8
- Se mantienen a 140°C durante 25 mn bajo presión reducida (1 mm de mercurio) una mezcla constituida por 43 g de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida, 1,52 g de benzalazina, 6,5 g de terfenilo y 6,5 g de ftalato de alilo, a continuación se introduce en la mezcla 7,6 g de diamino-4,4'-difenilmetano. Se agita el conjunto durante 10 mn a 140°C y a continuación se cuele el prepolímero obtenido en un molde paralelepípedo (125 mm x 75 mm x 6 mm) previamente calentado a 180°C. El molde se calienta a continuación a 200°C durante 16 horas. Tras desmoldeo en caliente, el objeto se somete a un tratamiento térmico complementario a 250°C, durante 30 horas. Presenta a 25°C una resistencia a la flexión a la rotura de 16,3 kg/mm<sup>2</sup>.
- El terfenilo utilizado en este ejemplo contiene en
30. peso:

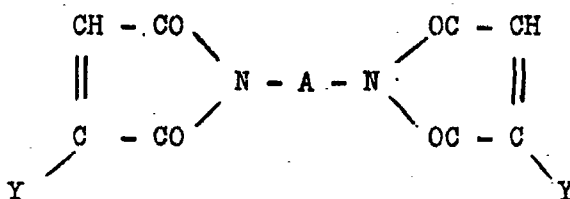


13 % de isómero orto  
 62 % de isómero meta, y  
 25 % de isómero para.

- 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
10. se hace constar que el invento, corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 24 de febrero de 1971, bajo el número 71 06289, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
15. del referido invento y por lo que se solicita 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:

20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de resinas termoestables a base de poliimidas tridimensionales, caracterizado porque comprende hacer reaccionar, entre 50°C y 350°C, una bis-imida de fórmula general:



25. en la que el símbolo Y representa H, CH<sub>3</sub> ó Cl, y A representa un radical orgánico divalente que posee al menos dos átomos de carbono, con una poliamina de fórmula general:





en la que  $x$  representa un número entero al menos igual a 2 y  $R$  representa un radical orgánico de valencia  $x$ , y una alazina de fórmula general:

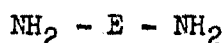


5. en la que  $G$  representa un radical aromático monovalente, haciéndose reaccionar dichos reactivos en cantidades tales que si  $N_1$  representa el número de moles de bis-imida utilizadas,  $N_2$  representa el número de moles de poliamina utilizadas,  $N_3$  representa el número de moles de alazina utilizadas, la relación

$$\frac{N_1}{\frac{2N_2}{x} + N_3}$$

10. tenga al menos un valor igual a 1,3, teniendo  $x$  el significado anteriormente indicado.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamina es una diamina biperimaria de fórmula general:



15. en la que el símbolo  $E$  representa uno de los radicales que representa el símbolo  $A$ .

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación

$$\frac{x N_3}{2 N_2}$$

está comprendida entre 0,05 y 20.

20. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque se prepara un prepolí



mero por calentamiento de la mezcla de la bis-imida, de la poliamina y de la alazina, en masa hasta la obtención de un líquido homogéneo o en el seno de un disolvente po-  
lar, y a continuación se endurece el prepolímero por ca-  
5. lentamiento subsecuente entre 150°C y 300°C.

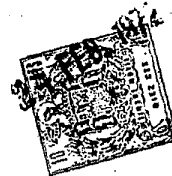
5ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 1, 2 ó 3, caracterizado porque se prepara un prepolí-  
mero (PP) a partir de la alazina y de un prepolímero (P<sub>1</sub>)  
obtenido a partir de una bis-imida y de la poliamina, y  
10. a continuación se endurece el prepolímero por calentamien-  
to subsecuente entre 150°C y 300°C.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 1, 2 ó 3, caracterizado porque se prepara un prepolí-  
mero (PP) a partir de la poliamina y de un prepolímero  
15. (P<sub>2</sub>) obtenido a partir de la alazina y de la bis-imida,  
y a continuación se endurece el prepolímero por calenta-  
miento subsecuente entre 150°C y 300°C.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 1, 2 ó 3, caracterizado porque se prepara un prepolí-  
20. mero (PP) por mezcla de un prepolímero (PP<sub>1</sub>) obtenido a  
partir de una parte de la bis-imida y de la poliamina y  
de un prepolímero (PP<sub>2</sub>) obtenido a partir de la alazina  
y del resto de bis-imida, y a continuación se endurece el  
prepolímero por calentamiento subsecuente entre 150°C y  
25. 300°C.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-  
nes 4, 5, 6 ó 7, caracterizado porque se prepara el pre-  
polímero (PP) en presencia de un catalizador constituido  
por un ácido fuerte.

30. 9ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-



nes 1 a 8, caracterizado porque se incorpora, antes del endurecimiento, un adyuvante constituido por 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.

5. 10ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque se añade al prepolímero (PP), antes del endurecimiento, un anhídrido de ácido aromático tri- o tetracarboxílico, en cantidades del orden del 1 a 5 % del peso de prepolímero.

10. 11ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se incorpora, antes del endurecimiento, un poliéster insaturado y/o un monómero diferente de la bis-imida y que comprenda al menos un agrupamiento  $-CH = C <$  polimerizable del tipo vinílico, maleico, alílico ó acrílico.

15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las proporciones del poliéster insaturado y/o de monómero son como máximo iguales al 50 % del peso total bis-imida + poliamina + alazina.

20. 13ª.- Procedimiento para la obtención de resinas termoestables a base de poliimidas tridimensionales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid .

24 FEB. 1972

RAYMOND-POULENC S.A.

A. GÓMEZ ACEBO Y MODER

por el Firmado: F. Hernández Ruiz