



416517

Fe. 3-12-75

Int. Cl.: C08G

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS SINTE-
TICOS INSOLUBLES E INFUSIBLES , ESTABLES EN EL ALMACENA -
MIENTO Y TERMOENDURECIBLES", a favor de la firma suiza
CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mezclas, estables en el almacenamiento y termoendurecibles, de N'N-bis-imidas de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados y compuestos de bis-(ciclopentadienilo) halogenados, dímeros u oligómeros, lo mismo que a un procedimiento para la preparación de materias de moldeo a partir de estas mezclas termoendurecibles.

En la patente norteamericana nº 2.726.232 se describe ya la preparación de un producto polimérico por reacción de alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-p-xileno

416517 - 2 -



- con N,N'-1,3-fenilen-bis-maleinimida. Este producto insoluble, obtenido en condiciones de reacción extremas, presenta por cierto un punto de reblandecimiento relativamente alto, pero es frágil y quebradizo, y en vistas de este mal comportamiento mecánico resulta impropio como materia de moldeo para la mayoría de los usos técnicos. Respecto a las materias de moldeo preparadas según la patente francesa nº 1.555.564 a partir de N,N'-bis-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados y diaminas,
5. de moldeo preparadas a partir de la mezcla endurecible según el invento que aquí se expone tienen, junto a propiedades mecánicas más o menos igualmente buenas, mejores propiedades dieléctricas.
- 10.

- En la patente británica nº 1.171.061 se han descrita ya alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-tetrahalogen-xilenos dímeros y oligómeros que permiten ser endurecidos por calentamiento, eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento, para formar cuerpos moldeados de buenas propiedades mecánicas y dieléctricas.
15. Estos cuerpos moldeados tienen sin embargo la desventaja de que no presentan resistencia muy duradera a la temperatura. A temperaturas por encima de 150° C, estos cuerpos moldeados experimentan rápido envejecimiento térmico, con las correspondientes pérdidas de sus propiedades mecánicas y dieléctricas. Sobre estas circunstancias se discute detalladamente en la publicación de H. Rembold "La resina bisdiénica, un nuevo tipo de adhesivo para electrolaminados" en "Kunststoffe", volumen 60, fascículo 11, páginas 879-882 (1970), explicando el defecto de estabi-
- 20.
- 25.



416517

lidad duradera frente a la temperatura que tienen estos cuerpos de moldeo por encima de 150°C por una retroreacción de Diels-Alder que se produce a temperatura elevada.

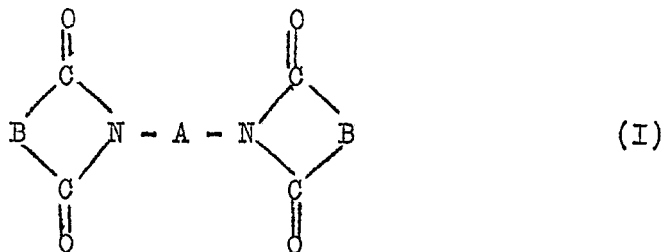
Ahora se ha descubierto que las mezclas de N,N'-

- 5. bis-imidas de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados y alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-xilenos halogen-sustituídos, dímeros u oligómeros, presentan de una parte estabilidad de almacenamiento extraordinariamente buena a la temperatura del ambiente y de otra parte proporcionan con el endurecimiento cuerpos de moldeo que manifiestan buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades dieléctricas hasta temperaturas altísimas y, sorprendentemente, gran resistencia al envejecimiento térmico aún a 200°C. La altísima resistencia al envejecimiento térmico y el mantenimiento bajo de las pérdidas dieléctricas hasta 200°C que tienen estas nuevas materias de moldeo permite emplear la nueva mezcla de resina para la preparación de material aislante de alta calidad.

Objeto del invento que aquí se expone son por tanto nuevas mezclas, estables en el almacenamiento y termoendurecibles, que se caracterizan por contener :

- a) N,N'-bis-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados de la fórmula general

25.



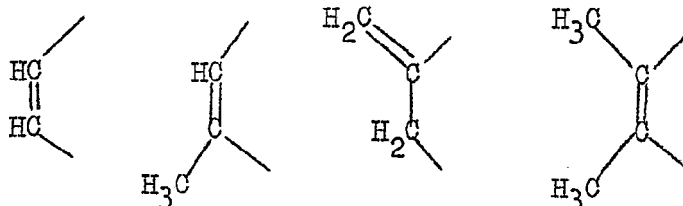
en la que



A significa un radical orgánico divalente con 2 a lo menos y 30 a lo sumo átomos de carbono y

B significa un radical de las fórmulas

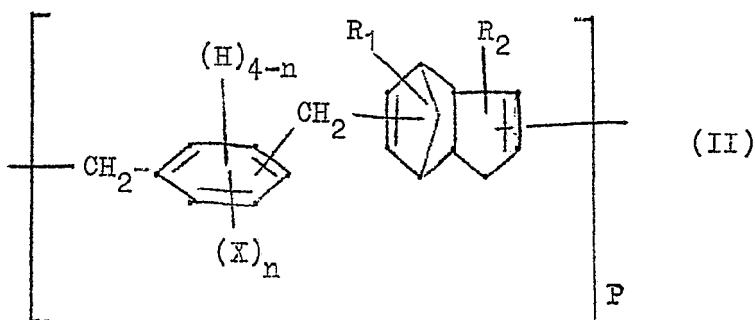
5.



y

10. b) compuestos de bis-(ciclopentadienilo) halogenados, dímeros u oligómeros, de la fórmula general

15.



en la que

20. X significa un átomo de flúor, de cloro o de bromo;

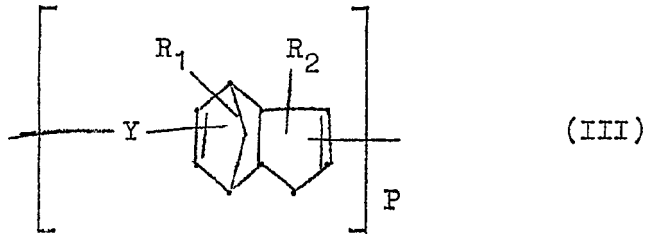
R_1 y R_2 significa cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo;

25. \underline{n} significa un número entero por valor de 1 a lo menos y 4 a lo sumo; y

P significa un número por valor de 2 a 20.

aunque eventualmente el componente b) puede estar reemplazado, hasta el 50% molar, por compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula III

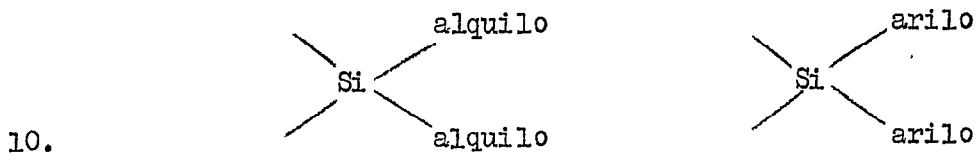
416517



5.

en la que

Y significa un radical de las fórmulas

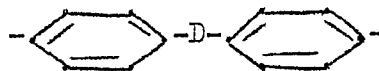


o un radical de hidrocarburo divalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático; y

15. R_1 , R_2 y P tienen el mismo significado que en la fórmula II.

De preferencia, las mezclas termoendurecibles contienen :

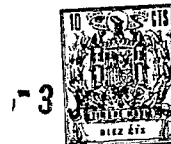
20. a) N,N'-bis-imidas de la fórmula I en las que A representa un radical insustituído o cloro-sustituído de la fórmula



25. donde

D significa un átomo de oxígeno o el grupo de metileno; y

b) compuestos de bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de

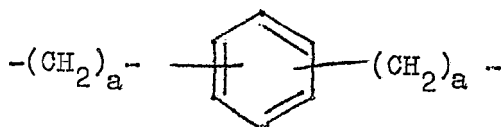


416517

5. la fórmula II en los que n es igual a 4, x, significa un átomo de cloro y R₁ y R₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno, aunque el componente b) puede estar reemplazado hasta el 50% molar por compuestos de bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de la fórmula III en que Y significa un radical alifático divalente (en particular, el radical de hexametileno), mientras que R₁ y R₂ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

10. Las bis-imidas de la fórmula I constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse utilizando los métodos descritos en la patente norteamericana nº 3.010.290 y en la patente británica nº 1.137.592, mediante reacción de las diaminas respectivas con los anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado, en un disolvente polar y en presencia de un catalizador.

15. El símbolo A, en la fórmula I, puede significar un radical de alquileno lineal o ramificado, con menos de 20 átomos de carbono, un radical de fenileno, un radical de ciclohexileno o un radical de fórmula



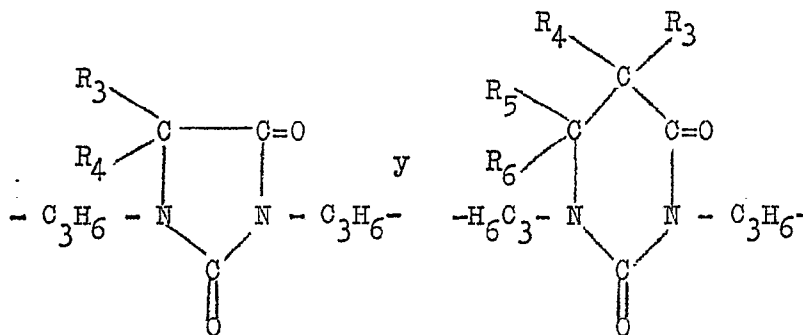
25. en la que a denota un número entero por valor de 1 a 3. El símbolo A puede abarcar también varios radicales de fenileno o ciclohexileno que estén unidos directamente o por medio de un enlace simple de valencia,



o por medio de un átomo o de un grupo inerte divalente, como, por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre o grupos de alquileno con 1 a 3 átomos de carbono, o por medio de los grupos siguientes: $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}_1-$, $-\text{N N}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH-A-HNCO}-$.

Además, los diversos radicales de fenileno o ciclohexileno pueden estar substituídos por grupos de metilo.

El símbolo A puede representar también la agrupación



donde

R_3 , R_4 , R_5 y R_6 significan átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, iguales o diferentes, y R_3 y R_4 forman también, junto con el átomo de carbono en posición 5, un anillo alifático pentagonal o hexagonal.

Como ejemplos especiales de las bis-imidas de la fórmula I cabe reseñar :

la N,N' -etilen-bis-maleinimida

la N,N' -hexametilen-bis-maleinimida

la N,N' -*m*-fenilen-bis-maleinimida

416517

- 8 -



- la N,N'-p-fenilen-bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetan-bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-éter difenílico-bis-maleinimida
5. la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-diciclohexilmetan-bis-maleinimida
la N,N'-alfa,alfa-4,4'-dimetilenciclohexan-bis-maleinimida
la N,N'-m-xililen-bis-maleinimida
la N,N'-p-sililen-bis-maleinimida
10. la N,N'-4,4'-difenilciclohexan-bis-maleinimida
la N,N'-m-fenilen-bis-citraconimida
la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-citraconimida
la N,N'-4,4'-2,2-difenilpropan-bis-maleinimida
la N,N'-gamma,gamma'-1,3-dipropilen-5,5-dimetil-hidantoina-
15. bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-itaconimida
la N,N'-p-fenilen-bis-itaconimida
la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-dimetilmaleinimida
la N,N'-4,4'-2,2-difenilpropan-bis-dimetilmaleinimida
20. la N,N'-hexameten-bis-dimetilmaleinimida
la N,N'-4,4'-éter difenílico-bis-dimetilmaleinimida y
la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-dimetilenmaleinimida.

- Los compuestos de bis-(ciclopentadienilo) halo -
genados de la fórmula II, dímeros y oligómeros, son compues-
25. tos conocidos y se obtienen, según el procedimiento de la
patente británica nº 1.171.061, por reacción de bis-(cloro-
metil)-halobencenos con ciclopentadienilo-sodio. Como ejem-
plos de compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmu-
la II cabe citar :

416517



- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5-tricloro-p-xileno dímero u oligómero,
5. el alfa, alfa'-bis-(metilciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-m-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-o-xileno dímero u oligómero,
10. el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetrabromo-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5-tribromo-p-xileno dímero u oligómero,
15. el alfa, alfa'-bis-(metilciclopentadienil)-2,3,5,6-tetrabromo-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2-bromo-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetrafluoro-p-xileno dímero u oligómero,
20. el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5-trifluoro-p-xileno dímero u oligómero,
- el alfa, alfa'-bis-(metilciclopentadienil)-2,3,5,6-tetrafluoro-p-xileno dímero u oligómero y
25. el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,5-difluoro-p-xileno dímero u oligómero.

Los compuestos de bis-(ciclopentadienilo) dímeros y oligómeros de la fórmula III son asimismo compuestos conocidos y se sintetizan de manera análoga a la de los

4 165 17



5. compuestos de la fórmula II, por reacción de compuestos de metal alcalino o de Grignard del ciclo pentadieno o del metilciclopentadieno con los respectivos compuestos dihalogenados. Los compuestos de la fórmula III y su preparación están descritos en la patente alemana nº 1.440.893.

En calidad de compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula III, dímeros u oligómeros, entran en cuenta, en forma de sus dímeros o sus oligómeros :

- el bis-(ciclopentadienil)-metano,
- 10. el bis-(ciclopentadienil)-fenilmetano,
- el 1,3-bis-(ciclopentadienil)-propano,
- el 1,5-bis-(ciclopentadienil)-pentano,
- el 1,6-bis-(ciclopentadienil)-hexano,
- el 1,9-bis-(ciclopentadienil)-nonano,
- 15. el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buteno-2,
- el alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)p-xileno,
- el 4,6-bis-(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno,
- el 1,3-bis-(ciclopentadienil-metil)-2,4,6-trimetilbenceno,
- el 1,4-bis-(ciclopentadienil)-ciclopenteno-2,
- 20. el di-ciclopentadienil-dimetil-silano,
- el bis-(metil-ciclopentadienil)-dimetil-silano y
- el di-ciclopentadienil-difenil-silano.

25. Las mezclas endurecibles conformes a este invento están constituidas más ventajosamente tan sólo por los compuestos de las fórmulas I y II. Cuando las mezclas endurecibles contienen eventualmente también compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula III, la proporción de estos compuestos en la mezcla endurecible debe medirse de tal modo que no importe más del 50% molar, referido a los compuestos de bis-(ciclopentadienilo) halogenados



1.16517

de la fórmula II; de otro modo, no quedan ya aseguradas las sobresalientes propiedades dieléctricas de los cuerpos de moldeo endurecidos.

5. En las mezclas endurecibles, la proporción molar de N,N'-bis-imidas de la fórmula I respecto a los compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de las fórmulas II y eventualmente III se halla alrededor de 1:4 a 4:1, pero preferentemente es de 1:2 a 2:1.

10. Las mezclas endurecibles y estables en almacenamiento a la temperatura del ambiente pueden estar constituidas también por varios compuestos de las fórmulas I a III indicadas.

15. El endurecimiento de las mezclas conformes a este invento se realiza mediante calentamiento de ellas a temperaturas entre 100 y 280°C, y preferentemente 150 a 250°C, con lo cual las mezclas, sin desprendimiento de productos de reacción volátiles, se convierten en productos reticulados, insolubles e infusibles.

20. También es posible preparar primeramente, a partir de las mezclas conformes a este invento, un prepolímero, para lo cual se calientan temporalmente a 50-120°C los materiales de partida mezclados homogéneamente, y eventualmente molidos con finura, de modo que se origine un producto parcialmente soluble, todavía térmicamente deformable.
25. Este prepolímero debe eventualmente volverse a moler para formar un polvo elaborable. La prepolimerización puede realizarse también mediante calentamiento de una solución o suspensión de los materiales de partida. Para ello entran en cuenta substancias que no reaccionen con los materiales

416517



de partida y que en caso deseado los disuelvan suficiente - mente. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetil formamida, la tetrametilurea, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona, el dicloroetileno, el tetracloroeti -

5. leno, el tetracloroetano, el tetrabromoetano, el cloroben - ceno, el diclorobenceno, el bromobenceno, la ciclohexanona, el dioxano o los hidrocarburos aromáticos alquilados.

Para muchas aplicaciones técnicas es ventajosa la adición de un catalizador del endurecimiento. Mediante

10. la adición, por ejemplo, de una pequeña cantidad de un peró - xido, se llega más rápidamente al estado endurecido. Para esto son aptos los peróxidos, como el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de dilaurilo, el peróxido de dicumi - lo o el peróxido de cumilo-butilo terciario, en concentra -

15. ción de 0,01 a 5%, y preferentemente de 0,25 a 0,5%, res - pecto al peso total de la mezcla endurecible. Pero también pueden incluirse otros aceleradores del endurecimiento o aditivos no peroxídicos que influyan favorablemente en el endurecimiento.

20. Objeto de este invento es por lo tanto también un procedimiento para la preparación de productos sintéti - cos reticulados, insolubles e infusibles, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 280°C, N,N'-bis-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados

25. de la fórmula I y compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula II, dímeros u oligómeros, y eventualmente de la fórmula III, eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento.

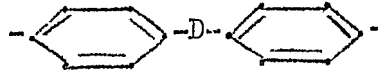
De preferencia se hacen reaccionar en este proce -



dimiento :

- a) N,N'-bis-imidas de la fórmula I en que A representa un radical, insustituído o cloro-sustituído, de la fórmula

5.



donde

- D significa un átomo de oxígeno o el grupo de metileno,
- 10.

con

- b) compuestos de bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de la fórmula II en que n es igual a 4, X significa un átomo de cloro y R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno, aunque el componente b) puede estar reemplazado hasta el 50% molar por compuestos de bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de la fórmula III en que Y significa un radical alifático divalente (en particular, el radical de hexametileno), mientras que R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.
- 15.
- 20.

La preparación según este invento de los productos reticulados e infusibles se efectúa por lo general con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, estructuras planas, laminados y adherencias. Para ello pueden agregarse a las masas endurecibles los aditivos usuales en la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como cargas de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, desmoldeadores o materias ignífugas. En calidad de

25.

416517

- 14 -



cargas de relleno pueden emplearse fibras de vidrio, mica, cuarzo en polvo, caolín, dióxido de silicio coloidal o polvo de metales; y para desmoldeador puede servir, por ejemplo, el estearato de calcio.

5. La modelación puede realizarse mediante calentamiento breve y rápido a 170-250°C, de preferencia, con presión de 1 a 200 kp/cm². Los cuerpos de moldeo que así se originan tienen ya suficiente firmeza mecánica para poder ser endurecidos por completo fuera de la prensa, en un
10. horno a 200-280°C.

Si de las mezclas endurecibles se prepara primeramente un propolímero, éste, molido en polvo fino, puede ser empleado como agente protector de superficies por el procedimiento de sinterización en turbulencia.

15. Una solución o suspensión del propolímero en un disolvente apropiado puede servir para la preparación de laminados, para lo cual se impregnan con soluciones o suspensiones estructuras planas porosas, como tejidos, esteras de fibra o vellones de fibra, y en particular esteras
20. de fibra de vidrio o tejidos de fibra de vidrio, y se excluye el disolvente mediante una operación de secado. El endurecimiento ulterior se realiza en una prensa, preferentemente a 170-250°C y con 5 a 200 kp/cm² de presión. También es posible someter los laminados en la prensa únicamente a un endurecimiento preliminar y acabar el endurecimiento de los productos así obtenidos en un horno a 200-280°C,
25. hasta que se alcancen las propiedades óptimas.

EJEMPLOS

- A. Preparación y propiedades de láminas sin carga.

EJEMPLO 1

- Se mezclaron, hasta formar una emulsión homogénea, 3,6 g (0,007 moles) de una solución al 73 % de alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno oligómero (bis-dieno I) en xileno y 2,5 g (0,007 moles) de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida (bis-imida I) con 7 cc de cloruro de etileno y se endureció la emulsión sobre un soporte de hojalata hasta obtener una lámina flexible, lisa y transparente.
- 5.
10. Condiciones del endurecimiento: 2 horas a 80° C,
2,5 horas a 120° C,
2,5 horas a 160° C y
2,5 horas a 180° C.

EJEMPLO 2

15. Se mezclaron intensamente 9,60 g (0,0186 moles) de una solución al 73% del bis-dieno I en xileno y 3,30 g (0,0092 moles) de la bis-imida I, se excluyó el disolvente y se trituró la mezcla formando un polvo fino. Este polvo se prensó en un marco de politetrafluoroetileno (Teflon)
20. de 1 mm de espesor entre dos capas de Teflón de 1 mm de espesor, durante 15 minutos, a 180° C y con presión de 35 atmósferas, para formar una lámina. Endureciendo ésta durante 4 horas a 220° C en la estufa, resultó una lámina lisa, transparente y flexible.

EJEMPLO 3

25. Se mezclaron 1,30 g (0,0025 moles) de una solución al 73% del bis-dieno I en xileno y 0,80 g (0,005 moles) de la bis-imida I con 6 cc de cloruro de etileno, formando una emulsión homogénea, que se endureció sobre un

416517



soporte de hojalata para obtener una lámina lisa, transparente y flexible. Esta lámina no se disuelve cuando se la mantiene durante una hora en dimetilformamida calentada a 120° C.

5. Condiciones del endurecimiento: 1,5 horas a 80° C.
1 hora a 100° C,
1/2 hora a 120° C,
1 hora a 140° C,
2 horas a 180° C y
10. 3 horas a 220° C.

EJEMPLO 4

Se mezcló con 1,2 cc de xileno y 5 cc de cloruro de etileno una mezcla de 0,26 g (0,00125 moles) de 1,6-hexametilen-bis-ciclopentadieno oligómero (bis-dieno II) y 0,54 g (0,00145 moles) del bis-dieno I, lo mismo que 1,92 g (5,4 moles) de la bis-imida I, hasta formar una emulsión homogénea. Esta se endureció sobre un soporte liso de hojalata, con lo que se obtuvo una lámina lisa, transparente y flexible.

20. Condiciones del endurecimiento : 1,5 horas a 80° C,
1 hora a 120° C
3 horas a 180° C y
3 horas a 210° C.

Ejemplo de comparación 1.-

25. Según la patente francesa nº 1.555.564, se calentó a 80° C durante 1 1/2 horas una solución de 5,40 g (0,015 moles) de la bis-imida I, 1,50 g (0,0075 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 0,1 g de N-fenil-beta-naftilamina en 20 cc de cloruro de etileno y se la endureció

416517



sobre un soporte liso de hojalata hasta obtener una lámina lisa, transparente y flexible.

Condiciones del endurecimiento :

- 1 hora a 80° C,
- 1 hora a 120° C,
- 2 horas a 150° C,
- 2 horas a 180° C y
- 3 horas a 220° C.

5.

EJEMPLO 5

Se mezclaron intensamente 9,60 g (0,0186 moles) de una solución al 73% del bis-dieno I en xileno y 3,8 g (0,0092 moles) de N,N'-4,4'-3,3'-diclorodifenilmetan-bis-maleinimida (bis-imida II), se excluyó el disolvente y se trituro la mezcla hasta obtener un polvo fino. Este polvo se comprimió en el dispositivo descrito en el Ejemplo 2 y en las mismas condiciones, formando una lámina, la cual se endureció ulteriormente en el horno a 220° C durante 4 horas, de lo que resultó una lámina lisa y flexible.

15.

EJEMPLO 6

Se mezclaron intensamente 9,60 g (0,0186 moles) de una solución al 73% del bis-dieno I en xileno y 3,30 g (0,0092 moles) de N,N'-4,4'-éter difenílico-bis-maleinimida (bis-imida III), se excluyó el disolvente y se trituro la mezcla hasta formar un polvo fino. Este polvo se comprimió en el dispositivo descrito en el Ejemplo 2 y en las mismas condiciones, de lo que se obtuvo una lámina que, endurecida ulteriormente en el horno a 220° C durante 4 horas, dió una lámina lisa y flexible.

25.

Las láminas preparadas en los ejemplos anteriores se sometieron a una comprobación termomecánica y ter-

416517

- 18 -

- 3 JUL



- mogravimétrica. La comprobación termomecánica se realizó con el aparato "T MS-1", de la firma Perkin-Elmer, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto. El análisis termogravimétrico se efectuó en aire seco, con el aparato
5. "Recording Vacuum Thermoanalyzer TA-1", de la firma Mettler, con una pesada de 50 mg y una velocidad de calentamiento de 2°C por minuto. En el análisis termogravimétrico se toma una curva del peso de la muestra en dependencia de la temperatura ("curva termogravimétrica") y al mismo tiempo se
10. trata la primera derivada de esta curva termogravimétrica ("curva termogravimétrica diferenciada"). La temperatura de la velocidad máxima de evaporación es el punto de mayor ascensión de la curva termogravimétrica; a esta temperatura, la curva termogravimétrica diferenciada presenta un má-
15. ximo. La proporción ponderal que corresponde a la región entre dos mínimos de la curva termogravimétrica diferenciada se designa como fracción. Los resultados de la medición según estos métodos investigatorios están reseñados en la Tabla I.
20. Los resultados de medición demuestran que las láminas hechas a partir de las mezclas conformes a este invento presentan sin excepción un inicio del reblandecimiento superior al de las láminas hechas según el Ejemplo de comparación 1. Las ventajas de las nuevas materias de molde
25. deo se manifiestan igualmente en el examen termogravimétrico de las láminas según los Ejemplos 3 y 4, en las cuales las temperaturas de la velocidad máxima de evaporación, lo mismo que el inicio y el final de la descomposición, están a mayor altura que en el caso de la lámina preparada según



416517

el Ejemplo de comparación 1.

TABLA I

5. Lámina según el Ejem.	Prueba termomecánica Inicio del reblandecimiento a °C	Prueba termogravimétrica							
		Temperatura de la velocidad máxima de evaporación			Proporción ponderal de la fracción			Descomposición	
		1	2	3	1	2	3	inicio °C	final °C
1	240	65	453	586	0,6	34,6	65,4	290	670
2	271	10	455	550	0	32,9	66,4	290	610
3	272	85	463	600	1,0	28,3	70,7	352	650
10. 4	238	86	448/ 520	616	0,8	24,5/ 13,9	60,8	340	680
comparación									
1	237	60	402	590	1,4	16,3	82,3	320	640
5	247		445	580	0	33,5	64,5	302	630
15. 6	265		430	544	0	33,4	65,1	298	680

B.- Preparación y propiedades de las masas para prensa con carga de fibras de vidrio

Ejemplo 7

20. Se disolvieron ampliamente en 750 cc de cloroformo 357 g (0,698 moles) de una solución al 73% de alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno oligómero (bis-dieno I) en xileno, 250,0 g (0,698 moles) de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida (bis-imida I) y 2,5 g de N-fenil-beta-naftilamina y a continuación se volvió a extraer el disolvente por medio de un evaporador giratorio. Quedó un polvo de color amarillo claro.

300 g de este polvo se mezclaron intensamente con 442,5 g de fibras de vidrio molidas y 7,5 g de estearato de

416517

- 20 -



5. zinc. Para la investigación de las propiedades mecánicas, se prensó la mezcla a 160°C y 250 kp/cm² durante 8 minutos, para formar cuerpos moldeados de 120 x 15 x 10 mm. Para comprobar las propiedades eléctricas, se prensaron a 240°C y 250 kp/cm², durante 4 minutos, discos de 140 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Antes de la prueba, se sometieron estos cuerpos de moldeo a endurecimiento final durante 4 horas a 220°C.

EJEMPLO 8

10. Se mezclaron 7440 g (2,00 moles) de una solución al 10% del bis-dieno I en xileno, 1432 g (4,0 moles) de la bis-imida I y 14,3 g de N-fenil-beta-naftilamina y por medio de un evaporador giratorio se excluyó el disolvente; quedó un polvo de color amarillo claro. 400 g de este polvo
15. se mezclaron con 590 g de fibras de vidrio molidas y 10 g de estearato de zinc. Para la comprobación de las propiedades mecánicas y eléctricas, se prepararon probetas como las del Ejemplo 7, que se sometieron a endurecimiento final a 220°C durante 4 horas.

20. EJEMPLO 9

25. Se mezclaron bien 120,0 g (0,322 moles) del bis-dieno I y 60,0 g (0,28 moles) de hexameten-bis-ciclopentadieno oligómero (bis-dieno II) en 45 g de xileno y 226 g (0,63 moles) de la bis-imida I en 100 cc de cloroformo y luego se excluyó de la mezcla el disolvente por medio de un evaporador giratorio. Quedó un polvo de color amarillo claro. 400 g de este polvo se mezclaron con 590 g de fibras de vidrio molidas, 10 g de estearato de zinc y 10 g de benzoato de peróxido de butilo terciario. Para la compro-



bación de las propiedades mecánicas, se prepararon probetas como las del Ejemplo 7.

EJEMPLO 10

5. De la mezcla reaccional pulverulenta preparada según el Ejemplo 9 y exactamente en las mismas condiciones que en éste, se prepararon probetas para la comprobación mecánica y eléctrica. Antes de la prueba, sin embargo, se la sometió todavía a endurecimiento final a 220°C durante 4 horas.

EJEMPLO 11

10. Se mezclaron intensamente con 580 g de fibras de vidrio molidas, 10 g de estearato de zinc y 10 g de benzoato de peróxido de butilo terciario 400 g de la mezcla pulverulenta preparada según el Ejemplo 8. Con la mezcla resultante se prepararon probetas como las del Ejemplo 7 para la investigación de las propiedades mecánicas y eléctricas. Estas probetas se sometieron a endurecimiento final a 220°C durante 4 horas.

EJEMPLO 12

20. Se mezcló intensamente en 2300 cc de cloroformo una mezcla de 300 g (0,806 moles) del bis-dieno I y 150 g (0,70 moles) del bis-dieno II en 112 g de xileno con 1125 g (3,14 moles) de la bis-imida I y 11,2 g de N-fenil-beta-naftilamina. Se extrajo luego el disolvente por completo, con lo cual quedó un polvo de color amarillo claro. 400 g de este polvo se mezclaron intensamente con 580 g de fibras de vidrio molidas, 10 g de estearato de zinc y 10 g de benzoato de peróxido de butilo terciario. De esta mezcla se prepararon, para la inves-

25,

4 165 17

- 22 -

- 3 J



tigación mecánica y eléctrica, probetas como las del Ejemplo 8, las cuales se sometieron a endurecimiento final a 220° C durante 4 horas.

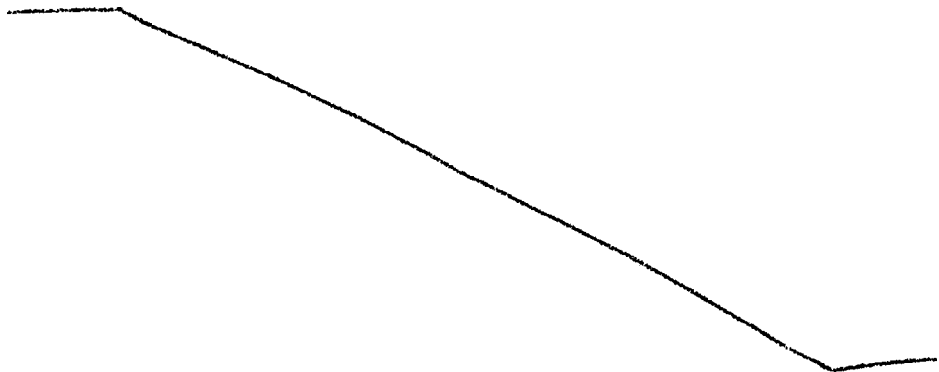
Ejemplo de comparación 2.-

5. Para fines de comparación, se mezclaron intensamente, a tenor del Ejemplo 4 de la patente francesa núm. 1.555.564, 718 g (2,0 moles) de la bis-imida I con 198 g (1,0 mol) de N,N'-diaminodifenil-metano. 400 g de esta mezcla se mezclaron con 590 g de fibras de vidrio molidas y
10. 10 g de estearato de zinc. Para preparar probetas como las del Ejemplo 7, fué sin embargo necesario prensar esta mezcla a 200°C y durante 8 minutos. A 160° C, la velocidad de reacción resultó demasiado lenta, por lo que la sustancia orgánica fluyó del molde.
15. Los resultados de las pruebas mecánicas y eléctricas están reseñados en la Tabla II.
- Una comparación entre las masas para prensa preparadas según los Ejemplos 7 a 12 y la masa para prensa obtenida según el ejemplo de comparación demuestra que la
20. resistencia a la flexión y la tenacidad al impacto son algo más bajas en las masas para prensa separadas a partir de las mezclas conformes a este invento, pero que éstas presentan por término medio la misma estabilidad de la forma en caliente que la masa para prensa utilizada para la
25. comparación.
- En cambio, las masas para prensa conformes a este invento muestran propiedades dieléctricas claramente mejores que la masa para prensa preparada según el Ejemplo de comparación 7.



416517

- el factor de pérdida dieléctrica se mantiene inferior al 1% en las frecuencias hasta 10^6 Hz y sólo aumenta insignificadamente entre 50 y 10^3 Hz; en cambio, el factor de pérdida dieléctrica de la masa para prensa utilizada para comparación asciende a 1,33 % en 10^6 Hz y el ascenso entre 50 y 10^3 Hz es, con 0,38 % por 1,00 %, mucho más abrupto;
- 5. - las constantes de dielectricidad de las masas para prensa conformes a este invento oscilan, para el intervalo entre 50 y 10^6 Hz, únicamente entre 3,7 y 4,8, mientras que en la masa para prensa utilizada para comparación oscilan entre 4,7 y 6,3;
- 10. - la resistencia específica al paso es en las masas para prensa conformes a este invento siempre más alta que en la masa para prensa utilizada para comparación.
- 15. Al cabo de 24 horas de almacenamiento en agua de las muestras según los Ejemplos 7 a 12, la resistencia específica al paso decae por término medio en 1 a 2 potencias decimales, mientras que en el caso de la masa para prensa según el Ejemplo de comparación 2 el decaimiento es hasta de 6 potencias decimales.
- 20.



416517



TABLA II

Masas para prensa según el Ejemplo	7	8	9	10	11	12	Comparación 2
Resistencia a la flexión según DIN 53452 (kg/cm ²)	535	510	400	520	470	485	545
Tenacidad al impacto según DIN 53453 (cm.kg/cm ²)	4,0	3,1	2,5	3,4	4,2	3,1	4,2
Estabilidad de la forma en caliente según DIN 53458 (°C)	223	217	187	230	234	242	228
Factor de pérdida de rigidez según DIN 53483 a	0,21 0,31 0,76	0,29 0,27 0,77		0,27 0,32 0,88	0,25 0,32 0,88	0,26 0,29 0,97	0,38 1,00 1,33
Constante de dielectricidad según DIN 53483 a	4,4 4,4 3,7	4,7 4,8 3,9		4,4 4,5 3,6	4,1 4,2 3,7	4,3 4,3 3,7	4,9 6,3 4,7
Resistencia específica al paso según DIN 53482, en seco (omega cm)	8.10 ¹⁵	9,6.10 ¹⁶		7,7.10 ¹⁵	1,2.10 ¹⁷	6,4.10 ¹⁶	3,5.10 ¹⁵
- después de almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C	1,2.10 ¹⁵	1,9.10 ¹⁴		9,2.10 ¹⁴	1,5.10 ¹⁴	1,5.10 ¹⁵	2,6.10 ⁹
Resistencia superficial según DIN 53482, en seco (omega)	10 ¹⁴	10 ¹⁴		10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
- después de almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C	10 ¹³	10 ¹²		10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³



- 3 JUL 1973

C. Preparación de masterias de prensa estratificadas,
reforzadas con fibras de vidrio. - Ejemplo 13

5. A 80-100°C, se disuelven en 740 cc de dioxano 370 g (1,035 moles) de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida (bis-imida I). Agitando bien, se añaden 370 g (0,795 moles) de una solución al 80% de alfa,alfa'-bis-(cilopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno oligómero (bis-dieno I). Se origina una mezcla homogénea, que es agitada a 80°C durante 3 a 4 horas, con ello aumenta la viscosidad, medida a 25°C, desde 30 centipoises hasta 1000 centipoises. La solución de aducto así obtenida se enfría hasta la temperatura del ambiente y queda apta para almacenamiento a la temperatura del ambiente durante varios meses.

10. La solución de aducto obtenida se diluye hasta 15. 90 centipoises por adición de 800 cc de dioxano y se emplea para la impregnación de un tejido de vidrio de 280 g de peso por m², el cual contiene, como impartidor de adherencia, vinil-tris-(beta-metoxietoxi)-silano ("A-172", marca de la firma Union Carbide). El tejido de vidrio se impregna por el procedimiento de inmersión. La cinta de tejido húmeda que se origina se seca en una estufa de circulación de aire a temperatura de 140°C, durante 5 minutos, y a continuación, cortada y estratificada en haces para prensa, se comprime en una prensa para placas, a 170°C, entre dos hojas de cobre esmaltadas. La prensa se mantiene primeramente 20. bajo ligera presión de contacto durante 30 segundos y a continuación se aumenta la presión hasta 20 kp/cm² y la temperatura, en el curso de 15 minutos, hasta 200°C. Al 25. cabo de una hora se retiran de la prensa los cuerpos pren-

4 165 17

- 26 -



sados y se los endurece por 6 horas todavía en el horno, a 240°C. Se obtiene una materia de prensa estratificada resistente al calor, tenaz y de altos índices mecánicos.

EJEMPLO 14

5. Se disuelven a 85°C en 455 cc de dioxano 370 g (1,035 moles) de la bis-imida I. Con buena agitación, se añaden 370 g (0,795 moles) de una solución al 80% del bis-dieno I en xileno. La mezcla homogénea así obtenida se enfría hasta la temperatura del ambiente y se diluye hasta 90 centipoises, a 25°C, por adición de 300 partes de dioxano.

La solución impregnante así preparada se convierte en prensados estratificados por el procedimiento descrito en el Ejemplo 13 y con empleo del mismo ciclo de endurecimiento.

15.

EJEMPLO 15

- Se disuelven a 85°C 370 g (1,035 moles) de la bis-imida I en 455 partes de dioxano. Se diluyen con 280 cc de dioxano 780 g (2,18 moles) de una solución al 80% del bis-dieno I en xileno y, agitando bien, se añade la dilución a la solución caliente de la bis-imida I. La mezcla homogénea así obtenida se enfría hasta la temperatura del ambiente y se diluye hasta 90 centipoises, a 25°C, por adición de dioxano. A continuación se la convierte en prensados estratificados por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 13 y con el mismo proceso de endurecimiento.

25.

Ejemplo de comparación 3.-

Para fines de comparación, siguiendo el Ejemplo F de la patente británica nº 1.171,061 se agitaron 100 partes de alfa,alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetraclo -



- ro-p-xileno oligómero y 0,5 partes de benzoato de peróxido de dibutilo terciario en 100 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y xileno, para formar una solución impregnante homogénea.
5. La solución se empleó para formar, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, cintas de tejido de vidrio preimpregnadas. Las cintas de tejido, impregnadas y secadas, se comprimieron a continuación en una prensa para placas, a temperatura de 200°C y entre dos hojas de cobre esmaltadas. La prensa se mantiene primeramente bajo ligera presión de contacto durante 4 minutos y a continuación se aumenta la presión hasta 20 kp/cm². Al cabo de 2 horas se retiran de la prensa los cuerpos prensados y se los acaba por endurecer en el horno a 200°C durante 4 horas más.
- 10.
15. Los resultados de las pruebas mecánicas y eléctricas figuran en la Tabla III.
- Una comparación de las materias de prensa estratificadas hechas según los Ejemplos 13 a 15 con la materia de prensa estratificada hecha según el Ejemplo de comparación 3 demuestra que las materias de prensa estratificadas hechas a partir de las mezclas según este invento presentan un comportamiento mucho mejor en la resistencia a la flexión por impacto después de un envejecimiento a temperatura de 220°C.
- 20.
25. Completamente sorprendente en las materias prensadas estratificadas hechas a partir de las mezclas según este invento es el curso del módulo de torsión G en dependencia de la temperatura, según ASTM 1053 o ISO 1432 (prueba Geman). La figura 1 muestra los índices del módulo de



- torsión en dependencia de la temperatura, mientras la figura 2 indica la diferencia del ángulo de reajuste respecto a la posición cero en dependencia de la temperatura; ambas mediciones realizadas con una medidora automática de torsión Frank, modelo 624. El máximo de la curva B en la figura 2 corresponde al punto de inflexión de la curva B en la figura 1 y la posición de la zona de transición a vidrio de la resina endurecida. Ambas comprobaciones proporcionan además una conclusión sobre el comportamiento termomecánico de la materia de prensa estratificada en un amplio intervalo de temperatura. Sirven para indicar los intervalos de temperatura en los que la materia de prensa estratificada tiene un comportamiento duro, tenaz o blando-elástico.

- Mientras en la materia prensada estratificada según el Ejemplo de comparación 3 la zona de transición a vidrio (intervalo de reblandecimiento) se observa ya a 170-180°C, en las materias de prensa estratificadas hechas a partir de las mezclas según este invento no aparece hasta más allá de los 250°C ningún cambio en el curso del módulo de torsión G. De la curva B de la figura 2 se desprende que el intervalo de reblandecimiento no aparece hasta las temperaturas que se hallan por encima de 250°C.

TABLA III

Materia de prensa estratificada según el ejemplo	13	14	15	Comparación 3
Contenido de resina de las placas laminadas (%)	37,39	35-37	40	39-40
Resistencia a la flexión según DIN 53452 (kg/mm ²)				
Índice inicial	47,0	46,6	49,3	45,0

416517

- 29 -



TABLA III (Cont.)

	13	14	15	Compara - ción 3
Materia de prensa estratificada según el ejemplo				
5. Después de 1000 horas de envejecimiento a 220°C	38,0	35,2	35,0	25,0
Tenacidad al impacto según DIN 53458 (cmkg/cm ²) índice inicial	155	150	150,3	182
después de 1000 horas de envejecimiento a 220°C	120	115	118	102
10. Factor de pérdida dieléctrica tg delta según DIN 53483				
a 20°C/10 ³ Hz	1,22	1,43	2,13	1,56
a 100°C/50 Hz	0,43	0,45	0,78	0,62
a 200°C/50 Hz	0,52	0,65	0,90	2,24
Constante de dielectricidad según DIN 53483				
a 20°C/10 ³ Hz	4,4	4,6	4,2	3,9
a 100°C/50 Hz	4,3	4,4	4,2	3,9
a 200°C/50 Hz	4,3	4,3	4,0	4,0
15. Resistencia específica al paso según DIN 53482 (omega.cm) índice inicial	9,2 10 ¹⁵	8,4 10 ¹⁵	9,8 10 ¹⁵	4,0 10 ¹⁵
después de 96 horas de almacenamiento a 96% de humedad relativa y 25°C	5,6 10 ¹⁴	4,4 10 ¹⁴	1,1 10 ¹⁴	2,9 10 ¹⁴

20.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 9991/72 del 4 de julio de 1972 y nº 5499/73 del 17 de abril de 1973.

25.

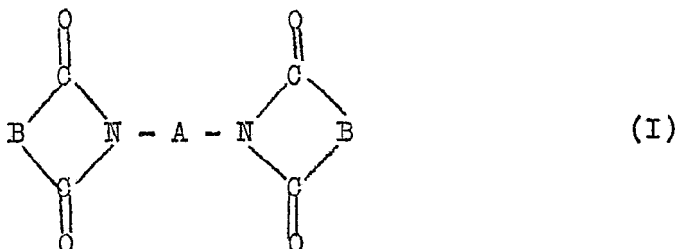
1. Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles, estables en el almacenamiento y termoendurecibles, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 280°C:

a) N,N'-bis-imidas de ácidos dicarboxílicos insatura-

416517



dos de la fórmula general

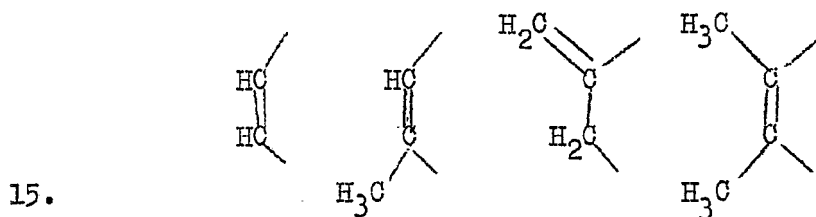


en la que

A significa un radical orgánico divalente, con 2 átomos de carbono a lo menos y 30 átomos de carbono a lo sumo, y

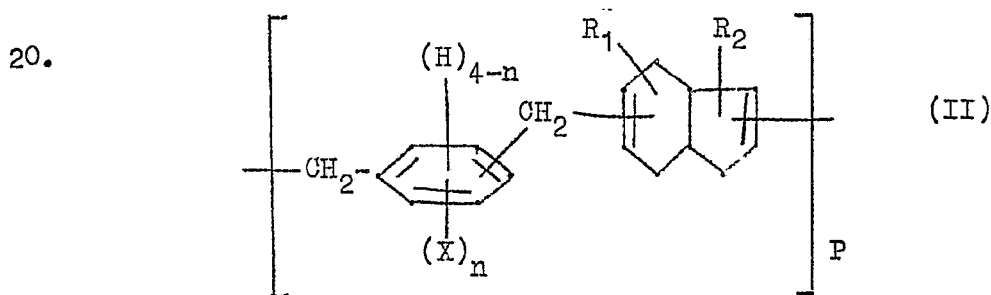
10.

B significa un radical de las fórmulas



y

b) compuestos de bis-(ciclopentadienilo) dímeros u oligómeros, de la fórmula general



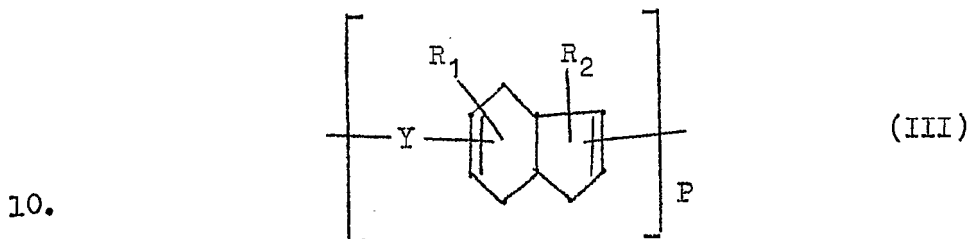
25. en la que

X significa un átomo de flúor, de cloro o de bromo;

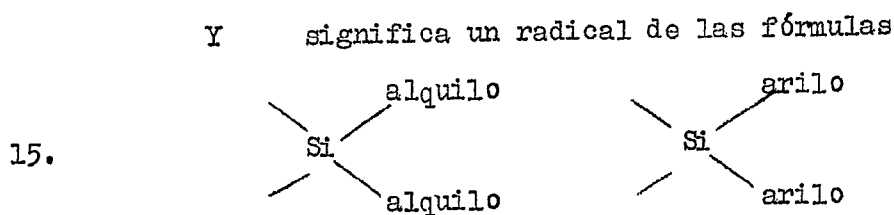
R₁ y R₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo;



- n significa un número entero por valor de 1 a 10 menos y de 4 a 10 sumo; y
- P significa un número por valor de 2 a 20, aunque eventualmente el componente b) puede estar reemplazado hasta el 50% molar por compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula III



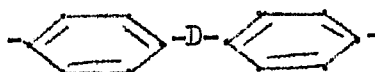

en la que



- o un radical de hidrocarburo divalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma seleccionada, se hace reaccionar:

25. a) N,N'-bis-imidas de la fórmula I en que A representa un radical insustituído o cloro-sustituído de la fórmula



donde

D significa un átomo de oxígeno o el grupo de metileno,

con

5. b) compuestos de bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de la fórmula II en los que n es igual a 4, X significa un átomo de cloro y R_1 y R_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno, aunque el componente b) puede estar reemplazado hasta el 50% molar por compuestos de
10. bis-(ciclopentadienilo) oligómeros de la fórmula III en los que Y significa un radical alifático divalente (en particular, el radical de hexametileno), mientras que R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de composiciones en las que la proporción molar de N,N'-bis-imidas de la fórmula I respecto a los compuestos de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula II y eventualmente de la fórmula III es de 1:4 a 4:1.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado preferentemente por partirse de composiciones en las que la proporción molar es de 1:2 a 2:1.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de catalizador un catalizador peroxídico.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse en calidad de catalizador el benzoato de peróxido de butilo terciario.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado por emplearse en calidad de N,N'-bis-imida de la fórmula I, la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida .

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de N,N'-bis-imida de la fórmula I, la N,N'-4,4'-3,3'-diclorodifenilmetan-bis-maleinimida.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de N,N'-bis-imida de la fórmula I, la N,N'-4,4'-éter difenílico-bis-maleinimida.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto de bis-(ciclopentadienilo) halogenado de la fórmula II, alfa, alfa'-bis-(ciclopentadienil)-2,3,5,6-tetracloro-p-xileno oligómero.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de compuesto de bis-(ciclopentadienilo) de la fórmula III, 1,6-hexametilen-bis-ciclopentadieno oligómero.

20. 12.- Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles, estables en el almacenamiento y termoendurecibles.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de julio de 1973.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

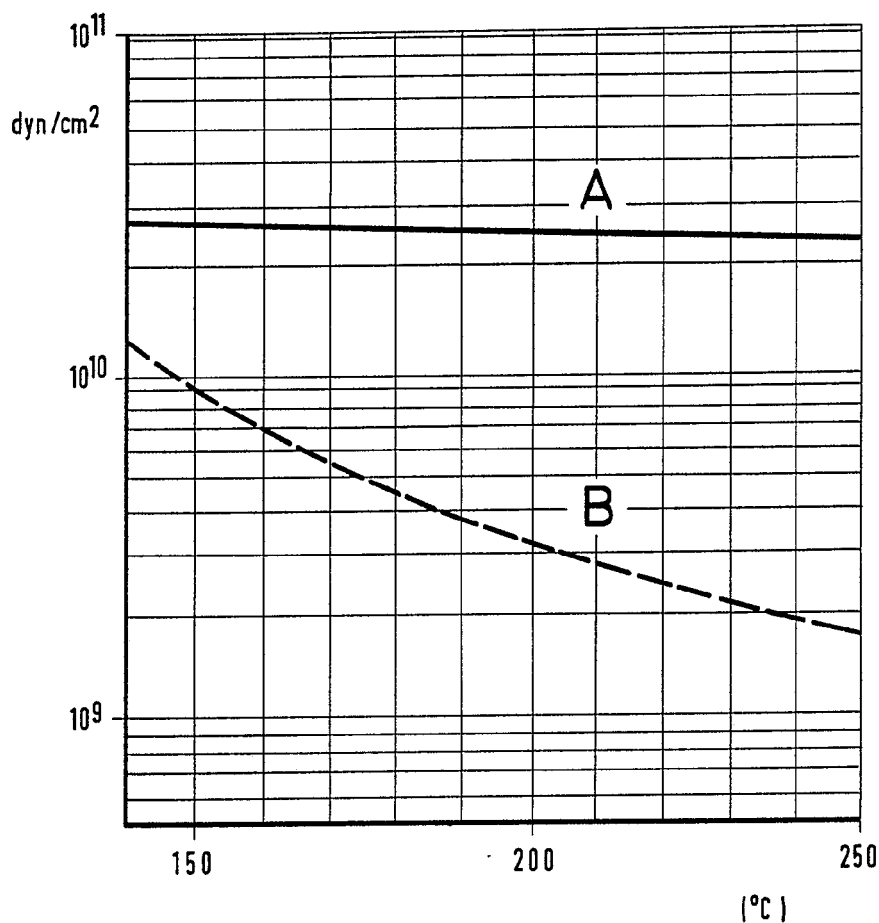
Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

416517



FIG. 1



MADRID, a 3 JUL. 1973

b. a.

JAIMÉ ISERN

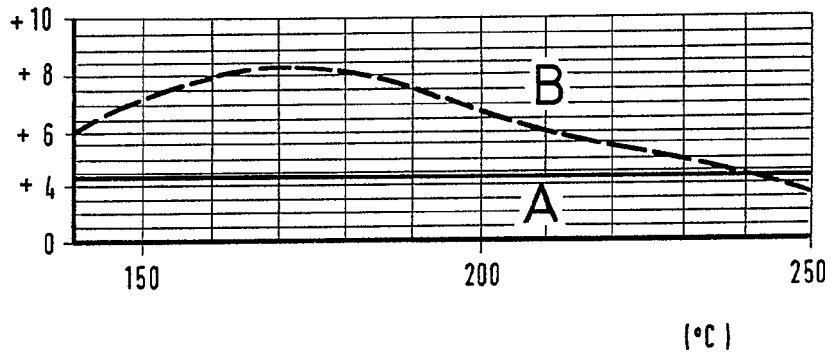
P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

416517



FIG. 2



MADRID, a . 3 JUL. 1973

p. a.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO