

CASE 3-8308+

17166

23 JUL 1978



FC- 2-12-75

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 SINTETICOS INSOLUBLES E INFUSIBLES ESTABLES EN ALMACENAMIENTO Y TERMOENDURECIBLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas mezclas termoendurecibles a base de N,N'-bis-imidas de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados y azometinas, lo mismo que a un procedimiento para la preparación de materias moldeadas a partir de estas mezclas termoendurecibles.

En "Tetrahedron" 27, páginas 2203 y siguientes, se describe la adición de dos moléculas de una maleinimida N-sustituída a una azometina. Pero esta reacción es poco aventajada, como lo demuestran los escasos rendimientos, de 40% solamente por término medio. Dicha reacción de

23 JUL 1973



1417166

adición presenta además el inconveniente de que se desarrolla relativamente con mucha lentitud. Según la publicación citada antes, a partir, por ejemplo, de una mezcla constituida por N-fenil-maleinimida y N,N-dimetilbenciliden-metilamina, al cabo de 600 minutos de calentamiento a 135°C se obtiene únicamente el 32 % del aducto que cabía esperar en teoría.

- 5.
- Ahora se ha descubierto que pueden hacerse reaccionar por calentamiento, en forma prácticamente cuantitativa, mezclas de N,N'-bis-imidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados y azometinas y que la reacción se desarrolla de modo relativamente rápido. Como comparación, por calentamiento a 135°C de una mezcla constituida por N,N'-bis-maleinimida y una azometina se obtiene al cabo de 130 minutos un producto de reacción ya endurecido. Las mezclas conformes a este invento, de almacenamiento estable a la temperatura ordinaria, tienen además la ventaja de que después del endurecimiento proporcionan materias moldeadas de propiedades metálicas y dieléctricas muy valiosas técnicamente.
- 10.
- 15.
- 20.

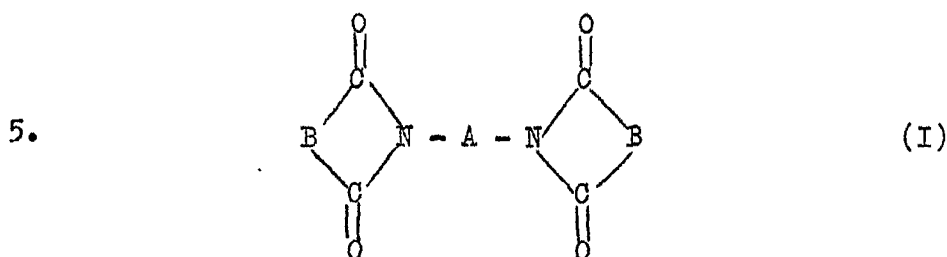
- Respecto a las materias de moldeo a base de bis-maleinimidas y diaminas, como las que están descritas en la patente francesa número 1.555.564, las materias moldeadas que se obtienen según este invento a partir de las mezclas endurecibles presentan la ventaja de mayor estabilidad de la forma.
- 25.

Objeto de este invento son pues nuevas mezclas de almacenamiento estable y termoendurecibles, las cuales se caracterizan por contener :

23 JUL 1973

417166

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

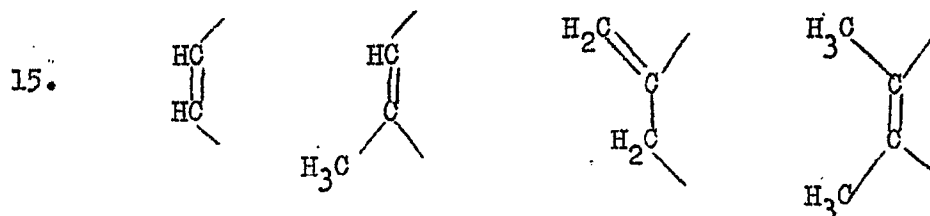


en la que

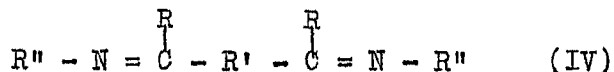
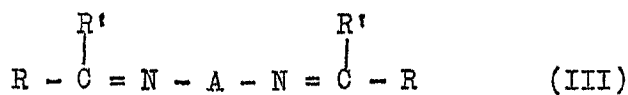
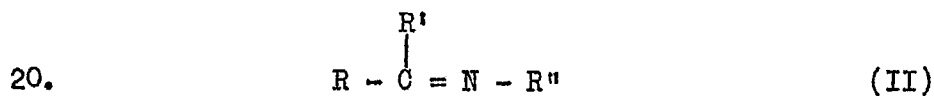
10. A significa un radical orgánico divalente con 2 a lo menos, y 30 a lo sumo, átomos de carbono;

y

B significa un radical de las fórmulas



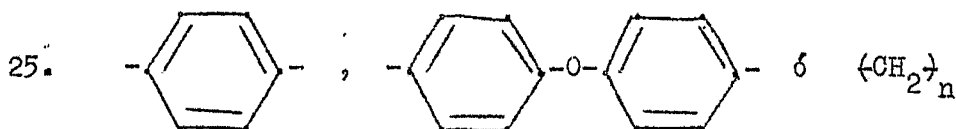
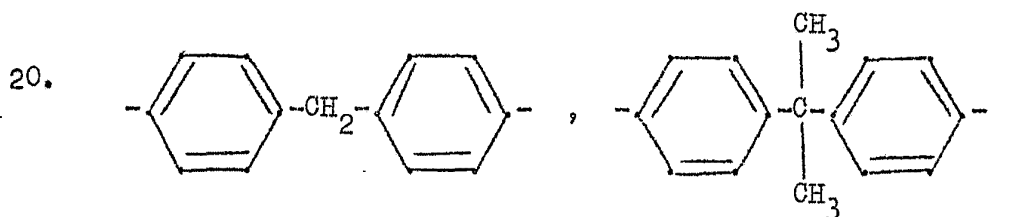
b) azometinas de las fórmulas generales



25. en las que

R significa un átomo de hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical de hidrocarburo cicloalifático o cicloalifático-

- alifático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aromático con 6 a 12 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico alifático;
5. R' y R'' tienen, con excepción del significado de átomo de nitrógeno, la misma significación que R, si bien R' junto con R y con inclusión de átomo de carbono que lleva ambos constituyentes puede significar también un sistema de anillo cicloalifático; y
10. A tiene el mismo significado que en la fórmula I; y eventualmente
- c) un catalizador del endurecimiento.
15. De preferencia las mezclas conformes a este invento contienen :
- a) bis-imidas de la fórmula I en las que A significa un radical de las fórmulas



$$n = 2 - 8$$

417166

23

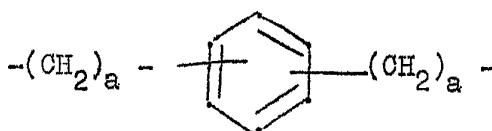


y B significa el radical vinilénico; y

- b) azometinas de las fórmulas II y III en las que R significa un átomo de hidrógeno, R' y R'' significan cada uno un radical fenílico y A tiene el mismo significado que el símbolo A en las bis-imidas empleadas con preferencia.

- 5. Las bis-imidas de la fórmula I constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse utilizando los medios descritos en la patente norteamericana 2.444.536 y la patente británica 1.137.592, por reacción de las respectivas diaminas con los anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado, en un disolvente polar y en presencia de un catalizador.

- 10. El símbolo A en la fórmula I puede significar un radical alquilénico, lineal o ramificado, con menos de 20 átomos de carbono, un radical fenilénico, un radical ciclohexilénico o un radical de la fórmula



20.

donde

a representa un número entero por valor de 1 a 3.

- 25. El símbolo A puede abarcar también varios radicales fenilénicos o ciclohexilénicos que estén unidos directamente o por medio de un enlace simple de valencia, o por un átomo o un grupo divalente inerte (como, por ejemplo, átomos de oxígeno o azufre o grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono) o por medio de los grupos siguientes :  
 $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NR}_1-$  ( $\text{R}_1 =$  alquilo),  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COO}-$  y

417166

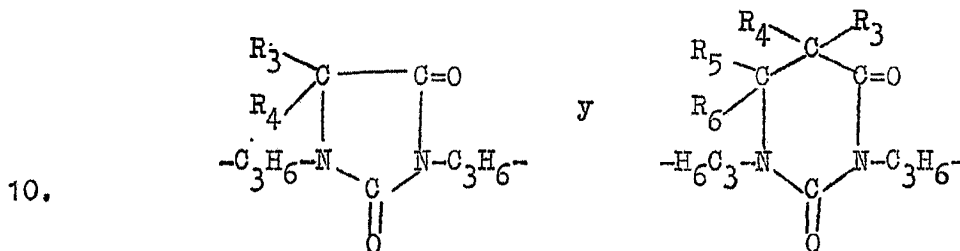


23 JUL. 1975

CONH-A-HNCO--.

Por otra parte, los diversos radicales fenilénicos o ciclohexilénicos pueden estar substituidos por grupos de metilo.

5. El símbolo A puede denotar también la agrupación



donde

15.  $R_3, R_4, R_5$  y  $R_6$  significan átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono;
- y además
- $R_3$  y  $R_4$  junto con el átomo de carbono en posición 5, pueden formar también un anillo alifático pentagonal o hexagonal.
- 20.

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

25. la bis-maleinimida de N,N'-etileno,  
 la bis-maleinimida de N,N'-hexametileno,  
 la bis-maleinimida de N,N'-m-fenileno,  
 la bis-maleinimida de N,N'-p-fenileno,  
 la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano,  
 la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetano,

417166

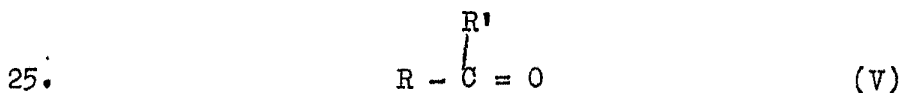
- 7 -

23 JUN 1952



- la bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-difenílico  
la bis-maleinimida de N,N'-e,e'-difenilsulfona  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-diciclohexilmetano  
la bis-maleinimida de N,N'-alfa,alfa'-4,4'-dimetilciclo-
5. hexano
- la bis-maleinimida de N,N'-m-xilileno  
la bis-maleinimida de N,N'-p-xilileno  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilciclohexano  
la bis-citraconimida de N,N'-m-fenileno
10. la bis-citraconimida de N,N'-4,4'-difenilmetano  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-2,2-difenilpropano  
la bis-maleinimida de N,N'-gamma,gamma'-1,3-dipropilen-  
5,5-dimetil-hidantoína  
la bis-itaconimida de N,N'-4,4'-difenilmetano
15. la imida de ácido N,N'-p-fenilen-bis-itaconico  
la bis-dimetilmaleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano  
la bis-dimetilmaleinimida de N,N'-4,4'-2,2-difenilpropano  
la bis-metilmaleinimida de N,N'-hexametileno  
la bis-dimetilmaleinimida de éter N,N'-4,4'-difenílico y
20. la bis-dimetilen-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilsulfona.

Las azometinas de las fórmulas II y III consti-  
tuyen una clase conocida de compuestos y se obtienen ha -  
ciendo reaccionar aldehidos o cetonas de la fórmula



donde

R y R' tienen el mismo significado que en las fór-  
mulas II y III,  
con monoaminas de la fórmula

23 JUN 1958

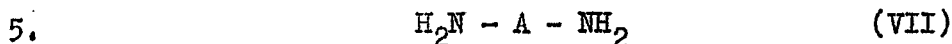


417166



donde

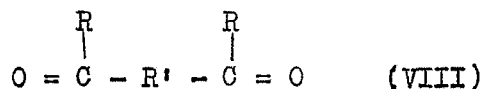
R'' tiene el mismo significado que en la fórmula II, o con diaminas de la fórmula



donde

A tiene el mismo significado que en la fórmula III, en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

10. Las azometinas de la fórmula IV son igualmente compuestos conocidos y se preparan de manera análoga, haciendo reaccionar dialdehídos o dicetonas de la fórmula



15. donde

R y R' tienen el mismo significado que en la fórmula V, con monoaminas de la fórmula VI, en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

20. Las azometinas de las fórmulas II, III y IV pueden prepararse por uno de los procedimientos conocidos, tales como los que, por ejemplo, se describen en compendio en "Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie, volumen 11/2 (1958), páginas 73 y siguientes:

25. En las azometinas de las fórmulas II, III y IV los radicales R, R' y R'', siempre que signifiquen un radical alifático o aralifático, pueden contener en la cadena hidrocarbúrica también las agrupaciones -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CONH- o -COO-. Siempre que los radicales R, R' y R'' denoten radicales alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos,

417166



- cicloalifáticos-alifáticos o heterocíclicos, estos radicales pueden estar substituídos también con grupos que al ser endurecida la mezcla no influyan desfavorablemente en el mecanismo de la adición. A título de grupos de esta índole cabe citar, por ejemplo: átomos de halógeno, alquilos, alcoxilos,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CONR}_1$ ,  $\text{COOR}_1$  ( $\text{R}_1$  = alquilo) y  $-\text{SO}_3$ . En el radical heterocíclico y heterocíclico-alifático pueden estar contenidos los heteroátomos o heterogrupos siguientes:  $-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ , y  $=\text{N}-$  o respectivamente  $-\text{NH}-$ . De preferencia, el radical heterocíclico significa un radical N,N-heterocíclico.

En calidad de compuestos carbonílicos de las fórmulas V y VIII para la preparación de las azometinas de las fórmulas II, III o IV, cabe señalar especialmente :

15. - el aldehído acético, el aldehído propiónico, el aldehído isobutírico, el aldehído butírico, el aldehído caprónico, el aldehído caprílico, el aldehído caprínico, el aldehído tetrahidrobenzoico, el aldehído hexahidrobenzoico, el furfural, el aldehído benzoico, el aldehído 2-metil-benzoico, el aldehído p-metoxi-benzoico y el aldehído beta, beta-naftoico;
20. - la acetona, la metiletilcetona, la dibutilcetona, la diheptilcetona, la didecilcetona, la dibencilcetona, la acetofenona, la butirofenona, la benzofenona, la 2-metilacetofenona, la 4-metoxi-propiofenona, la ciclopentanona y la ciclohexanona;
25. - el aldehído tereftálico, el aldehído isoftálico, el glicoxal, el aldehído glutárico y la acetnilacetona.

En calidad de monoaminas de la fórmula VI para la

23 JUN 1973



417166

5. preparación de las azometinas de la fórmula II o IV, cabe citar particularmente: la metilamina, la butilamina, la isobutilamina, la hexilamina, la dodecilamina, la ciclohexilamina, la bencilamina, la anilina, la toluidina, la alfa-naftilamina y la beta-naftilamina.

10. En calidad de diaminas de la fórmula VII para la preparación de la azometina de la fórmula III, cabe citar en particular: la etilendiamina, la 1,6-hexametilendiamina, el 3,3,5-trimetil-1,6-diaminohexano, la isoforondiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, el éter 4,4'-diaminodifenílico, la 4,4'-diaminodifenilsulfona, el 4,4'-diaminodíciclohexilmetano, la m-xililendiamina, la p-xililendiamina, el 4,4'-diamino-1,1'-difenilpropano y la bis-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetilhidantoína.

15. Como azometinas especiales merecen señalarse: la N,N'-bis-(benciliden)-hexametilendiamina, la N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilendiamina, el N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano, la benciliden-butilamina y la benzalanilina.

20. En la publicación, ya citada al principio, "Tetraedron" 27, páginas 2203 y siguientes, se elige la proporción molar de maleinimida N-sustituída respecto a la azometina de tal modo que existan en la mezcla reaccional, pór grupo de  $\text{>C=N}$ , dos grupos de maleinimida. Se ha comprobado que un exceso de grupos de maleinimida sobre la proporción manifestada en dicha publicación puede aportar ventajas. Dado que una bis-imida de la fórmula I por

25.

417166

23 JUL 1973

si sola se endurece térmicamente más despacio que una mezcla como las de la citada publicación, cabía esperar que un exceso de grupos imídicos sobre la proporción indicada en dicha publicación condujera a un endurecimiento más lento. Sorprendentemente, sin embargo, una mezcla en la que existan más de dos grupos imídicos por grupo C=N- se endurece más rápidamente y da productos con mejores propiedades mecánicas, especialmente mayor estabilidad de la forma en caliente. Esta circunstancia se demuestra en la tabla I que sigue, la cual presenta los tiempos de endurecimiento de diversas mezclas de bis-maleinimida con azometinas y de bis-maleinimida sola a 135° C y 160° C.

TABLA I

15.	Ensayo	Moles de azometina	Moles de bis-imida	La mezcla está, después del tiempo de reacción indicado en minutos a			
				135° C		160° C	
				gelifica da	dura	gelifica da	dura
20.	a	1,0 <chem>c1ccc(cc1)C=NCC</chem>	1,0 <chem>O=C1C=CC(=O)N1c2ccc(cc2)CC</chem> 2	41	130	19	47
	b	1,0 "	2,0 "	30	41	11	38
25.	c	1,0 <chem>c1ccc(cc1)C=NCC</chem> 2	1,0 "	34	42	9	23
	d	1,0 "	2,0 "	23	34	7	13
	e	-	"	no fundida		180	>240

417166

23 JUL 1970



La tabla I revela los tiempos de gelificación y en-  
durecimiento mucho más cortos de las mezclas según los en-  
sayos a a d en comparación con el ensayo e, en el cual se  
empleó únicamente bis-maleinimida, Pero demuestra también  
5. el hecho sorprendente de que los ensayos b y d, en los cua-  
les existían más de dos grupos imídicos por grupo  $\text{>C=N-}$  en  
la mezcla reaccional, se endurecen mucho más rápidamente que  
las mezclas de los ensayos a y c, en los que la proporción  
de grupos imídicos respecto a grupos  $\text{>C=N-}$  correspondía a  
10. la de la publicación antes citada.

En las mezclas endurecibles según este invento la  
proporción molar de N,N'-bis-imidas de la fórmula I respec-  
to a las azometinas de la fórmula II puede pues variar de  
1:1 a 3:1; y la proporción molar de N,N'-bis-imidas de la  
15. fórmula I respecto a las azometinas de la fórmula III ó IV  
puede hallarse entre 2:1 y 6:1.

Estas mezclas endurecibles, de almacenamiento es-  
table a la temperatura ordinaria, pueden estar también cons-  
tituidas por varias N,N'-bis-imidas de la fórmula I y varias  
20. azometinas de las fórmulas II, III y IV.

El endurecimiento de las mezclas conformes a este  
invento se realiza mediante calentamiento de ellas a tempe-  
raturas entre 100 y 280°C, y preferentemente entre 150 y  
250°C, con lo cual las mezclas, sin desprendimiento de pro-  
ductos de reacción volátiles, se convierten en productos re-  
25. ticulados, insolubles e infusibles.

También es posible preparar primeramente un pre-  
polímero a partir de las mezclas conformes a este invento,  
calentando temporalmente a 50-140°C los materiales de parti

417166

- 13 -

23 JUN 1957



- da mezclados homogéneamente y eventualmente molidos con finura, de modo que se origine un producto paracialmente soluble y todavía térmicamente moldeable. Este prepolímero debe en ocasiones volverse a moler para formar un polvo elaborable. La prepolimerización puede efectuarse también mediante calentamiento de una solución o suspensión de los materiales de partida. Para ello entran en cuenta substancias que no reaccionen con estos materiales de partida y que en caso deseado los disuelvan suficientemente. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetilformamida, la tetrametilurea, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona, el dicloroetileno, el tetracloroetileno, el tetracloroetano, el tetrabromoetano, el clorobenceno, el diclorobenceno, el bromobenceno, la ciclohexanona, el dioxano o los hidrocarburos aromáticos alquilados.
- 5.
- 10.
- 15.

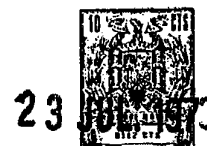
- Para muchas aplicaciones técnicas es ventajosa la adición de un catalizador del endurecimiento. Por adición, por ejemplo, de una pequeña cantidad de un peróxido orgánico o una persal orgánica, se alcanza más rápidamente el estado endurecido. Para ello son aptos compuestos como el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de dilaunilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de butilo terciario-cumilo o el perbenzoato de butilo terciario, en concentración de 0,01 a 5%, y preferentemente de 0,25 a 0,5%, respecto al peso total de la mezcla endurecible. Pero también pueden utilizarse otros aceleradores del endurecimiento o aditivos no peroxídicos que influyan favorablemente en el endurecimiento.
- 20.
- 25.

Las mezclas endurecibles conformes a este invento hallan empleo sobre todo en los campos de la protección de



- las superficies, de la electrotecnia, de los procesos de laminación y en la edificación, Se las puede utilizar en formulación ajustada según el caso a la finalidad especial de uso, en estado relleno o sin relleno, eventualmente en
5. forma de soluciones o emulsiones, como barnices, masas para prensa, polvos de sinterización, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación, aglomerantes y resinas de laminación.
- Objeto de este invento es por lo tanto también un
10. procedimiento para la preparación de productos sintéticos 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 de la fórmula I y azometinas de las fórmulas II, III ó IV, eventualmente
15. en presencia de un catalizador del endurecimiento.
- La preparación según este invento de los productos reticulados infusibles se efectúa por lo general con moldeo simultáneo en cuerpos de colada, estructuras superficiales, laminados y adherencias. Para ello pueden añadirse a
20. las masas endurecibles los aditivos usuales en la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como cargas de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, desmoldeadores, materias ignífugas, etc. En calidad de materias de relleno pueden emplearse, por ejemplo, fibras de vidrio,
25. mica, cuarzo en polvo, caolín, dióxido de silicio coloidal o polvo metálico; y para desmoldeador puede servir, por ejemplo, el estearato de calcio. El moldeo puede realizarse mediante breve y rápido calentamiento, de preferencia a 170-250°C, con presión de 1 a 200 kp/cm<sup>2</sup>. Los cuerpos moldeados

417166



que así se originan tienen ya suficiente resistencia mecánica para que puedan ser endurecidos por completo fuera de la prensa, en una estufa a 200-280°C.

5. Si de las mezclas endurecibles se prepara primeramente un prepolímero, éste puede emplearse, molido en polvo fino, para agente protector de superficies, por el procedimiento de sinterización en turbulencia.

10. Una solución o suspensión del prepolímero en un disolvente adecuado puede servir para la preparación de laminados, con cuyo fin se impregnan con soluciones o suspensiones estructuras planas, como tejidos, esteras de fibra o vellones de fibra, y en especial esteras de fibra de vidrio o tejido de fibra de vidrio y luego se excluye el disolvente mediante una operación de secado. El endurecimiento ulterior
15. se realiza en una prensa, preferentemente a 170-250°C y con 5 a 200 kp/cm<sup>2</sup> de presión. También es posible endurecer sólo preliminarmente los laminados en la prensa y acabar de endurecer los productos así obtenidos, en una estufa a 200-280°C, hasta que se alcancen las propiedades óptimas de uso.

20.

EJEMPLO 1

25. Se mezclaron bien 31,7 g (0,1125 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametildiamina y 86,6 g (0,225 moles) de bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenil-metano (que en lo que sigue se designa como "bis-imida I"), se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 145°C y 12 Torr, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión en moldes de ensayo que medían 150 x 150 x 4 mm y 150 x 150 x 2 mm y a continuación se endureció durante 1½ horas a 140°C, 1½ horas a 160°C, 1½ horas a 180°C y 1½ horas a 200°C.



Los datos de los ensayos de los productos duros así obtenidos están reseñados en la Tabla 2.

EJEMPLO 2

5. Se mezclaron bien 22,5 g (0,080 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametildiamina y 86,0 g (0,240 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo a 150°C y 15 Torr y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos del producto duro obtenido constan en la Tabla 2.
- 10.

EJEMPLO 3

15. Se mezclaron bien 16,9 g (0,060 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametildiamina y 86,0 g (0,240 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 145°C, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos de los productos obtenidos están reseñados en la Tabla 2.

EJEMPLO 4

20. Se mezclaron bien 27,1 g (0,0725 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenilmetano y 104,2 g (0,290 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 160°C, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. El cuerpo moldeado que se obtuvo tenía una estabilidad de la forma en caliente, según ISO/R 75, de 307°C.
- 25.

EJEMPLO 5

Se mezclaron bien 42,6 g (0,150 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilendiamina y 107,5 g (0,30 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo,

417166

- 17 -



a 170° y 12 Torr, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. La estabilidad de la forma en caliente según ISO/R 75 del cuerpo de moldeo obtenido fué de 257°C.

5.

EJEMPLO 6

Se mezclaron bien 22,7 g (0,08 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilendiamina y 128,3 g de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 170° y 12 Torr, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. El cuerpo de moldeo resultante presentó una estabilidad de la forma en caliente, según ISO/R 75, de 298° C.

10.

EJEMPLO 7

Se mezclaron bien 20,6 g (0,114 moles) de benzalanilina y 81,6 g (0,223 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 145° y 12 Torr, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. El cuerpo de moldeo resultante presentó una estabilidad de la forma en caliente, según ISO/R 75, de 298°C.

15.

20.

Ejemplo de comparación:-

Para fines de comparación, se mezclaron bien, según la patente francesa nº 1.555.564, 19,8 g (0,10 moles) de 4,4'-diamino-difenilmetano y 72,0 g (0,20 moles) de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 150° y 12 Torr, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos de los cuerpos de moldeo obtenidos figuran en la Tabla 2.

25.



1417166

TABLA 2

E J E M P L O		1	2	3	Ejemplo de comparación
5.	Resistencia a la flexión según VSM+ 77.103 (kg/mm <sup>2</sup> )	8,5	8,5	6,2	9,2
	Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77.105 (cmkg/cm <sup>2</sup> )	8,6	4,3	3,1	6,9
	Estabilidad de la forma en caliente según ISO/R++ 75(2C)	261	278	277	209
10.	Factor de pérdida dieléctrica tg delta(50 Hz) a 23° C	0,5			
	100° C	0,60			
	160° C	0,58			
	220° C	0,56			
15.	Constante de dielectricidad (50 Hz) a 23° C	3,5			
	100° C	3,5			
	160° C	3,4			
	220° C	3,4			
20.	Resistencia específica de paso ro(omega.cm) a 23° C	7,5-10 <sup>15</sup>			
	100° C	1,4-10 <sup>15</sup>			
	160° C	4,4-10 <sup>14</sup>			
	220° C	1,6-10 <sup>13</sup>			

25. + - VSM = Normas de la Vereins Schweizerischer Maschinenindustrie ller.

++ - ISO/R = Normas de la International Standards Organisation/Re- commendation



- Los datos de los ensayos muestran las bonísimas propiedades de los cuerpos de moldeo preparados a partir de las mezclas según este invento. La resistencia a la flexión por impacto, y sobre todo la estabilidad de la forma en caliente, son en el Ejemplo 1 claramente mejores que en el Ejemplo de comparación, La resistencia a la flexión y la resistencia a la flexión por impacto son ciertamente algo menores en los Ejemplos 2 y 3, pero la estabilidad de la forma en caliente es más alta. Los Ejemplos 4 a 7 demuestran igualmente la excelente estabilidad de la forma en caliente que tienen los nuevos productos. Las bonísimas propiedades eléctricas de los nuevos productos aparecen de los resultados de ensayo obtenidos en el Ejemplo 1. El factor de pérdida dieléctrica y la constante de dielectricidad se mantienen constantes entre 23° y 220° C. La resistencia específica de paso decae entre 23° y 220° C tan solo en dos potencias decimales.
- 5.
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO 8

- Se mezclaron bien 34,5 g de éter di-(gamma-amino-propílico) de N,N'-bis-(benciliden)-1,6-hexandiol y 60,5 g de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 160°C, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de ensayo del cuerpo de moldeo así obtenidos están reseñados en la Tabla 3.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO 9

Se mezclaron bien 36,9 g (0,088 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina y 63,1 g (0,176 moles) de bis-imida I, se fun-



dió la mezcla a 160° y 12 Torr y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo de moldeo endurecido que así se obtuvo constan en la Tabla 3.

5.

EJEMPLO 10

Se mezclaron bien 27,30 g de N,N'-bis-(benciliden)-etilendiamina y 82,7 g de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 160°C, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo de moldeo así obtenido figuran en la tabla 3.

10.

EJEMPLO 11

Se mezclaron bien 31,8 g de N,N'-bis-(benciliden)-hexametildiamina y 78,2 g de bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-difenílico, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 160°C, y se la desgasificó. Luego se endureció la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo de moldeo así obtenido figuran en la Tabla 3.

15.

20.

EJEMPLO 12

Se mezclaron bien 31,2 g de N,N'-bis-(benciliden)-p-xililendiamina y 71,6 g de bis-imida I, se fundió la mezcla en un matraz redondo, a 160°C, y se la desgasificó. Luego se coló la fusión como en el Ejemplo 1 y se la endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo de moldeo así obtenido están expuestos en la Tabla 3.

25.

417166

23



TABLA 3

Ejemplo	Resistencia a la flexión según VSM 77.103 (kg/mm <sup>2</sup> )	Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77.103 (cmkg/cm <sup>2</sup> )	Estabilidad de la forma en caliente según ISO/R 75 (°C)
5. 8	12,6	14,0	221
9	7,7	10,2	250
10	9,1	6,0	275
11	9,5	7,1	274
10. 12	7,1	6,1	268
Ejemplo de comparación (+++)	9,2	6,9	209

+++ - Idéntico al de la tabla 2

EJEMPLO 13

15.

Se mezclaron bien 30,7 g de bis-imida I, 9,3 g de N,N'-bis-(furfuriliden)-hexametildiamina, 1 g de estearato de zinc y 59 g de fibras de vidrio. Se exprimió esta mezcla a 180° y con presión de 100 atmósferas, durante 8 minutos, para formar cuerpos de moldeo discoidales, de 2 mm de espesor y 80 mm de diámetro. Estos discos, endurecidos posteriormente a 200°C durante 6 horas, mostraron las buenas propiedades eléctricas siguientes :

20.

Factor de pérdidas dieléctrica

25.

$$\text{tg } \delta \times 10^2 \text{ a } 23^\circ \text{ C y } 50 \text{ Hz} = 0,47$$

$$10^3 \text{ Hz} = 0,36$$

$$10^6 \text{ Hz} = 1,02$$

Constante de dielectricidad

$$\text{Epsilon a } 23^\circ \text{ C y } 50 \text{ Hz} = 4,2$$

417166



$10^3 \text{ Hz} = 4,4$

$10^6 \text{ Hz} = 3,7$

	Resistencia específica de paso	en seco	después de
			almacenamiento
5.			en agua durante
			24 horas a 23° C
	ro (omega . cm)	$3.3 \cdot 10^{15}$	$3.6 \cdot 10^{13}$
	Resistencia específica		
	superficial omega	$2.1 \cdot 10^{15}$	$4.1 \cdot 10^{12}$

10. EJEMPLO 14

Se mezclaron bien 7,20 g de bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-diaminodifenílico y 2,84 g de tereftaldianilo, y se endureció la mezcla en un marco rectangular de poli-tetrafluoroetileno ("Teflon") de 1 mm. de espesor, entre dos capas de Teflon de 1 mm de espesor y en una prensa, a 180° C y con ligera presión de unas 5 atmósferas, durante 15 minutos, para formar un cuerpo de moldeo de 1 mm de espesor, que se endureció posteriormente a 200° C durante 24 horas todavía.

20. EJEMPLO 15

Procediendo como en el Ejemplo 14, se convirtieron en un cuerpo de moldeo endurecido 5,68 g de bis-maleinimida de N,N'-m-fenileno y 2,76 g de N,N'-bis-(ciclohexiliden)-hexametilendiamina.

25. Las hojas preparadas en los Ejemplos 14 y 15 se sometieron a una prueba termogravimétrica. El análisis termogravimétrico se realizó en aire seco, con el aparato "Recording Vacuum Thermoanalyser TA-1", de la firma Mettler, con una pesada de 50 mg y una progresión de calentamiento

417166



de 2° C por minuto. Para el análisis termogravimétrico se toma una curva del peso de la muestra en dependencia de la temperatura ("curva termogravimétrica") y al mismo tiempo se trata la primera derivación de esta curva termogravimétrica ("curva termogravimétrica diferenciada"). La temperatura de la velocidad máxima de evaporación es el punto de mayor ascenso de la curva termogravimétrica; a esta temperatura, la curva termogravimétrica diferenciada muestra un máximo. La porción de peso que corresponde al sector entre dos mínimos de la curva termogravimétrica diferenciada se designa como fracción. Los resultados de medición de este método investigador están reseñados en la Tabla 4. Esta tabla muestra que los cuerpos de moldeo de los Ejemplos 14 y 15 no empiezan a descomponerse hasta que se han superado los 340° C (pérdida de peso. 0,1 % por minuto). Los primeros máximos de la velocidad de descomposición se hallan igualmente muy altos, con 412 y respectivamente 406° C.

TABLA 4 : Análisis termogravimétrico

	Velocidad máxima de descomposición (°C)					Proporción de las fracciones (%)					Pérdida de peso, en 1% por minuto a 0° C
	Fracción					1	2	3	4	5	
14	110	-	412	622	-	1,3	-	19,7	79,0	-	382
15	150	-	406	588	-	2,6	-	43,6	53,8	-	342

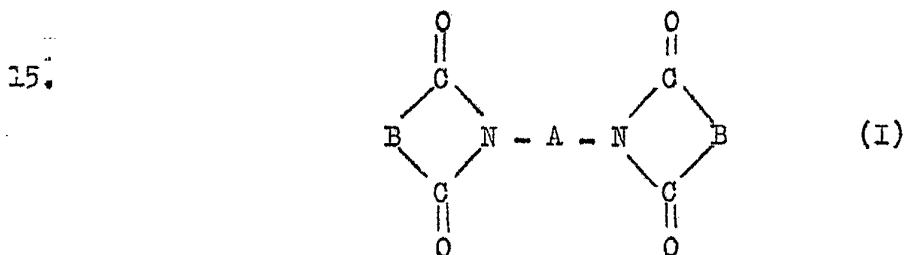


## N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes núm. 11042/72 del 24 de julio de 1972 y nº 8184/73 del 6 de junio de 1973.

10. 1. Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles, estables en almacenamiento y termoendurecibles, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 280°C y eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento:

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



en la que

20. 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

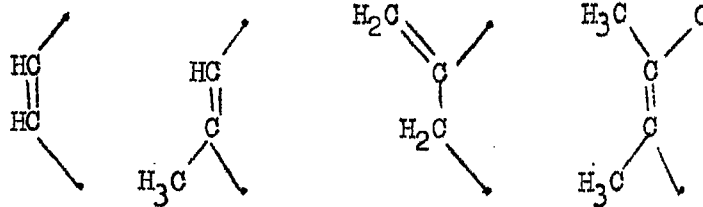
417166

- 25 -

417166



23 JUN

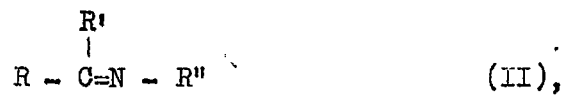


5.

y

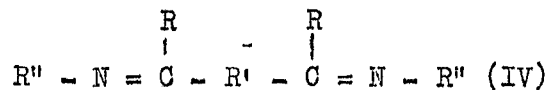
- b) azometinas que presentan el mismo grupo básico estructural  $\begin{array}{c} R' \\ | \\ R-C=N- \end{array}$  y que pueden configurarse bajo las siguientes fórmulas generales

10.



15.

y



en las que

20.

R significa un átomo de hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical de hidrocarburo cicloalifático o cicloalifático-alifático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aromático con 6 a 12 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático;

25.



23 JUN 1952

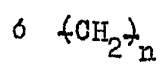
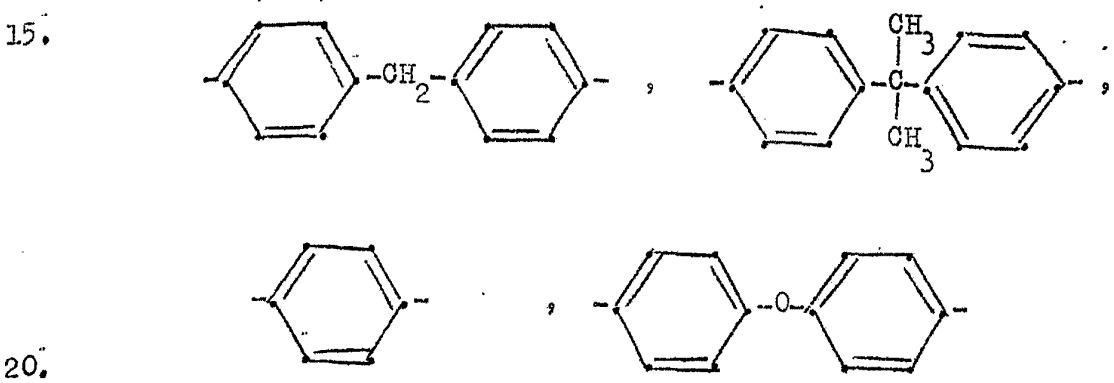


5. R' y R'' tienen, con excepción del significado de átomos de hidrógeno la misma significación que R, si bien R' junto con R y con inclusión del átomo de carbono que lleva ambos sustituyentes puede significar también un sistema de anillo cicloalifático; y

A tiene el mismo significado que en la fórmula I.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma más seleccionada de su realización se utilizan, como agentes reactivos:

a) N,N'-bis-imidas de la fórmula general I en las que A tiene el significado particular de un radical de las fórmulas



n. = 2 - 8

y

B significa el radical vinílico; y



417166

- 27 -

417166



23 JUL.

- b) azometinas particularmente según las fórmulas II y III en las que especialmente:
- R significa un átomo de hidrógeno,  
 R' y R'' significan cada uno un radical fenílico y  
 A tiene el mismo significado que el símbolo A en las bis-imidas empleadas con preferencia.
- 5.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en su realización la proporción molar en que participan en la reacción las N,N'-bis-imidas de la fórmula I respecto a las azometinas es de 1:1 a 3:1, si el número de grupos básicos estructurales  $\begin{matrix} R' \\ | \\ R-C=N- \end{matrix}$  de éstas es uno, y de 2:1 a 6:1, si dicho número es dos.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para su realización, en calidad de N,N'-bis-imida, la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano, la bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-difenílico o la bis-maleinimida de N,N'-m-fenileno.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para su realización, en calidad de azometina, la N,N'-bis-(benciliden)-hexametilendiamina, el N,N'-benciliden-diaminodifenilmetano o la N,N'-benciliden-p-fenilendiamina, la benzanilina, la N,N'-bis-(benciliden)-1,3-di-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetil-hidantoina, la N,N'-bis-(benciliden)-etilendiamina o la N,N'-bis-(furfuriliden)hexametilendiamina.
- 25.



417166-28-

417166

23 JUL 1973



6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por preferirse, en calidad de catalizador del endurecimiento, el perbenzoato de butilo terciario.

5.

7. Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles, estables en almacenamiento y termoendurecibles.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Julio de 1973

p.a.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

