

A1 419430 760716 CO8G 51/74

-8 00



PATENTE DE INVENCION

Case 3-8456

419430

419430

Int. Cl.: CO8G // CO7F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAL
SINTETICO INSOLUBLE E INFUNDIBLE.

=====

Solicitante: CIBA-GEYGY, A.G. entidad alemana, residente en Basilea
Suiza.

=====

La presente invencion se refiere a un procedimiento para la obtención de material sintético insoluble e infundible de N,N'-bis- ó N,N',N"-tri-imidas, conteniendo fósforos de determinados ácidos dicarboxilicos insaturados y compuestos que

5. contienen como minimo 2 grupos amino primarios en la molecula.

**POOR
QUALITY**



5. En la patente americana 2.818.405 se describe la obtención de elastómeros de bis-malein-imidas, libres de fósforos, y determinadas aminas de cadena larga con un peso molecular entre 750 y 12.000. Estas mezclas endurecibles son sin embargo, poco adecuadas para la obtención de, por ejemplo, masas prensables o laminados; además, la estabilidad térmica de las masas moldeadas o recubrimientos preparados de ellas no destacan especialmente.

10. En la patente francesa 1.555.564 se describe además la obtención de productos endurecibles por calor de N,N'-bis-imidas libre de fósforo de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados y diaminas diprimarias. Era de esperar que los productos moldeados obtenidos de las nuevas mezclas endurecibles por calor, según la presente invención, fuesen menos combustibles debido a su contenido en fósforo que los productos moldeados según la patente francesa. Debido a la mayor densidad de reticulación en los cuerpos conformados, obtenidos según la presente invención, que se basan en una N,N',N''-tris-imida, hubiesen sido de esperar productos con peores propiedades mecánicas; por ejemplo, tales cuerpos conformados debieran ser más frágiles. Sorprendentemente, sin embargo, los cuerpos conformados obtenidos de las mezclas endurecibles según la presente invención, también de aquellas que se basan en N, N', N''-tris-imidas, tienen una resistencia a la flexión claramente superior que los productos según la patente francesa. Los productos conformados obtenidos de las mezclas de la presente invención alcanzan éstas ventajosas propiedades, además ya después de unos tiempos de endurecimiento considerablemente más corto y sin el empleo de presión durante la conformación y endurecimiento.

15.

20.

25.

30.



Para determinadas aplicaciones muestran las nuevas mezclas endurecibles la ulterior ventaja de que las bis- y tris-imidas, contenidas en la mezcla endurecible, contrario a las imidas empleadas principalmente en la patente francesa 1.555.564, se disuelven bien en dioxano.

5.

Muchos ensayos para la reducir la combustibilidad de productos conformados mediante adición de sustancias conteniendo fósforo condujeron por lo general, a una influencia desventajosa de las propiedades eléctricas debido al mayor efecto del agua sobre los productos conformados. Por esta razón fué sorprendente que las propiedades eléctricas de los productos conformados según la presente invención casi no fuesen empeoradas por el almacenamiento en agua.

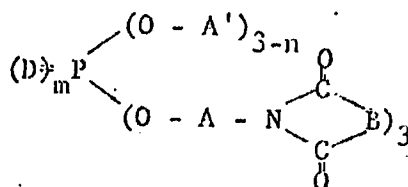
10.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de material sintético insoluble e infundible, que se caracteriza porque se hacen reaccionar entre sí:

15.

a) bis- ó tris-imidas conteniendo un grupo fosfato, tiofosfato o fosfito, de fórmula general

20.



25.

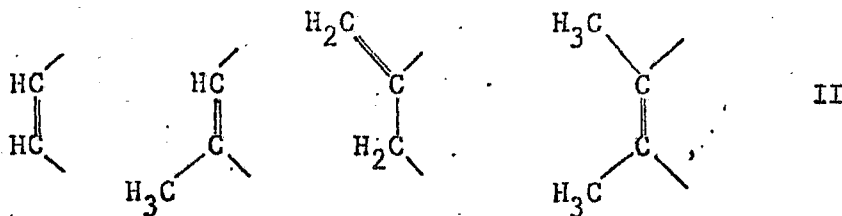
30.

419430



en la que A y A' significan restos aromáticos, en caso dado sustituidos o interrumpidos por un átomo de oxígeno, un grupo alquileo o sulfónico, B significa un resto de fórmulas.

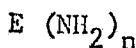
5.



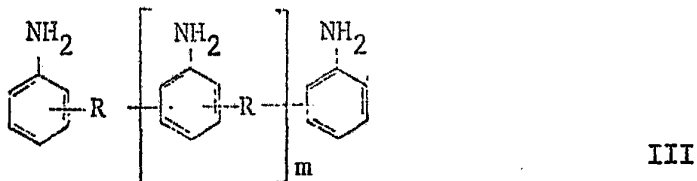
10.

D significa un átomo de oxígeno o de azufre, m es el número 1 ó 0 y n es el número 2 ó 3.

b) una poliamina de fórmula II ó III



15.



20.

significando en la fórmula II el resto E un resto orgánico - n-valente con 2 a 40 átomos de carbono y n es un número entero de 2 a 4, y donde la fórmula III los restos R, en cada caso, significan un resto hidrocarburo bivalente, obtenido por separación del átomo de oxígeno, de un aldehído o cetona con 1 a 8 átomos de carbono, m es un número de 0,1 a 2 y, en caso dado

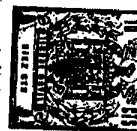
25.

c) un catalizador de endurecimiento.

Preferentemente se componen las mezclas de la presente invención de

a) bis- ó tris-imidas de fórmula I, donde A y A' son restos aromáticos iguales o diferentes con 6 a 12 átomos de carbono, B es un resto vinileno y m es 0 ó 1, y n es igual a 3

30.

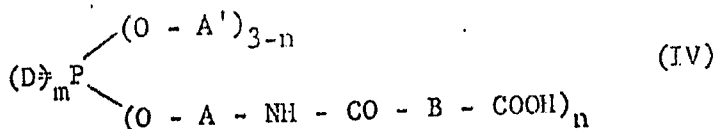


b) poliaminas di- ó triprimarias de fórmula II, don de E significa un resto orgánico con 2 a 40 átomos de carbono.

5. En los compuestos de fórmula I los restos A y A' aromáticos pueden estar sustituidos por grupos o átomos que durante la obtención de las imidas no interfieran en el desarrollo de la reacción. Como tales sean mencionadas, por ejemplo, los restos de alquilo lineales o ramificados, con 1 -4 átomos de carbono, átomos de halógeno, el grupo nitro, 10. el grupo amino terciario, el grupo alcoxi, el grupo carbalcoxi o el grupo carbamida.

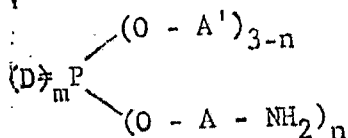
Las bis- y tris-imidas de fórmula I no ahn sido aún descritas en la literatura y se obtienen si compuestos de monoamida de ácido dicarboxílico de fórmula general IV

15.



20. se ciclizan a temperaturas inferiores a 90°C en presencia de catalizadores bajo disociación de n moles de agua y, a continuación, los compuestos de fórmula I se aislan por precipitación del producto de reacción en agua o en una solución acuosa de alcohol. En la ciclización deshidratante se 25. emplea preferentemente anhídrido acético como disolvente y acetato sódico como catalizador.

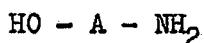
Los compuestos de monoamida de ácido dicarboxílico de fórmula IV se obtienen según procedimientos conocidos adicionando a 1 mol de bis- o tris-(aminoaril)-fosfato, -tiofosfato ó -fosfito, de formula general V 30.



V

5. n moles de anhídrido de ácido maléico, ácido citraconico, - ácido itaconico o dimetilmaléico.

Los compuestos aminoarílicos de fórmula V, se obtie-
 nen análogo al procedimiento descrito en la patente británica
 nº 1.027.059 por reesterización de, por ejemplo, trifenilfos-
 10. fato, -tiofosfato ó -fosfito con aminofenoles de fórmula gene-
 ral VI



VI

en caso dado en mezcla con fenoles de fórmula VII

15.



VII

donde, al emplear una mezcla fenólica, la proporción molar
 entre los aminofenoles de fórmula VI y los fenoles de fórmu-
 20. la VII asciende a 2:1.

Los compuestos aminoarílicos de fórmula V se pue-
 den obtener también según el procedimiento descrito en la pu-
 blicación de solicitud de patente alemana (DAS) nº 1.257.153
 por reacción de trahaluro fosfórico, trihaluro fosforílico ó
 25. trihaluro tiofosforílico, con los aminofenoles de fórmula VI,
 en caso dado en mezcla con los fenoles de fórmula VII, ascen-
 diendo la proporción molar, al emplear una mezcla fenólica,
 a como arriba indicado.

Como aminofenoles adecuados de fórmula VI sean m-
 30. mencionados: m-aminofenol, p-aminofenol, los aminofenoles -



5. sustituidos por grupos alquilo o átomos de cloro, tales como 2-metil-4-aminofenol, 2-cloro-4-aminofenol. También entran en consideración los aminofenoles de varios núcleos, tales como 1,2-aminonaftol, 1,5-aminonaftol, 1,6-aminonaftol, 1,7-aminonaftol, 2,7-aminonaftol; p-hidroxifenil-p-aminofenil-dimetil-metano, p-hidroxifenil-p-aminofenil-sulfona.

10. Como fenoles de fórmula VII sean mencionados especialmente: fenol, fenol sustituido por grupos alquilo o átomos de halógeno, naftol, ó naftol sustituido por grupos alquilo ó átomos de halógeno.

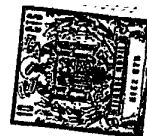
15. Como bis- ó tris-imidas de fórmula I sean mencionadas: la bis-maleinimida del 4, 4'-diamino-trifenilfosfato, - la bis-citraconimida del 4-terc.butil-4', 4"-diaminotrifenilfosfato, la bis-maleinimida del 3,3'-diamino-3"-dimetilamino-trifenilfosfato, la bis-itaconimida del bis-(4-aminofenil)-bis-fenilfosfato, la bis-maleinimida del bis-(4-aminofenil)-2-naftilfosfato, la tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato, la tris-citraconimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato, la bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-fosfito, la N,N'-bis-maleinimida del diamino-trifenil-tiofosfato, la N,N',N"-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfito y la N,N',N"-tris-maleinimida del tris-(4aminofenil)-tiofosfato. Con preferencia se emplean la bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenilfosfato y la tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil) -fosfato, o una mezcla de ambos.

20.

25.

Las poliamidas de fórmulas II y III son compuestos conocidos.

30. Si la poliamina de fórmula II es una diprimaria, entonces el símbolo E significa un resto alquileno lineal o ramificado con menos de 20 átomos de carbono, un resto fenile-



leno, un resto ciclohexileno o un resto de fórmula



5.

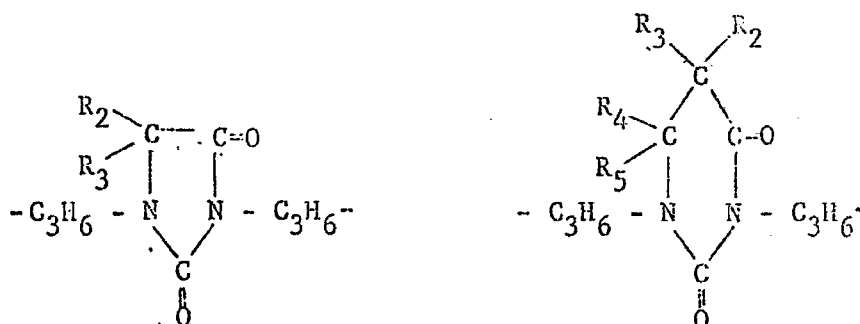
en donde a representa un número entero de 1 a 3. El símbolo E puede comprender también varios restos fenileno o ciclohexileno que pueden estar enlazados directamente o a través de un enlace valente sencillo, o por un átomo, o un grupo inerte bivalente, tal como, por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre, grupos alquileo con 1 a 3 átomos de carbono, o a través de los grupos siguientes: -CO-, -SO₂-, -NR₁-, -N=N-, -CONH-, -COO-, -CONH-E-HNCO-.

10.

15.

Además, los distintos restos fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por grupos metilo. El símbolo E puede significar también la agrupación

20.



25.

Aquí significan R₂, R₃, R₄, y R₅ átomos de hidrógeno o restos hidrocarburo alifáticos iguales o diferentes con 1 - 6 átomos de carbono, pudiendo R₂ y R₃, junto con el átomo de carbono en la posición 5, formar también un anillo alifático de 5 ó de 6 miembros.

30.

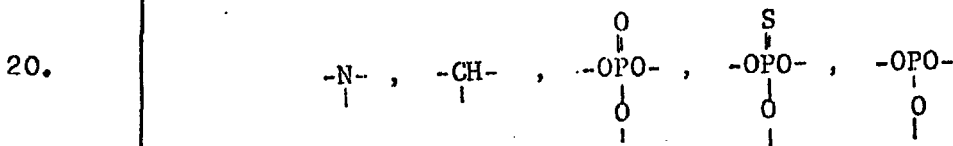
Como ejemplos de las diaminas de fórmula II sean -

419430

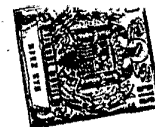


5. mencionadas: 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 1,4-diamino-ciclohexano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-diamino-difenilmetano, bis-(4-aminofenil)-2,2-propano, 4,4'-diamino-difeniléter, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 1,5-diamino-naftalina; n-xililendiamina, p-xililendiamina, etilendiamina, hexametilendiamina, bis-(aminopropil)-5,5-dimetil-hidantoina y 4,4'-diaminotrifenilfosfato,

10. De entre las poliaminas de fórmula II diferentes a las poliaminas diprimarias de fórmula II se emplean preferentemente aquellas que tienen menos de 40 átomos de carbono y poseen 3 ó 4 grupos NH₂ en cada molécula. Los grupos NH₂ pueden estar sustituidos en un anillo bencénico, nafténico, piridínico o triazínico en caso dado sustituido por grupos metilo. También pueden estar sustituidos en varios anillos bencénicos que pueden estar enlazados entre si por un solo enlace valente sencillo, un átomo o un grupo inerte que ya han sido mencionados bajo las poliaminas diprimarias de fórmula II,
15. o también por uno de los grupos siguientes:



25. Como ejemplos de tales poliaminas son de mencionar las siguientes: 1,2,4-triamino-benceno, 1,3,5-triaminobenceno, 2,4,6-triaminotolueno, 2,4,6-triamino-1,3,5-trimetilbenceno, 1,3,7-triaminonaftalina, 2,4,4'-triaminodifenilo, 3,4,6-triaminopiridina, 2,4,4'-triaminofeniléter, 2,4,4'-triaminodifenilmetano, 2,4,4'-triaminodifenilsulfona, 2,4,4'-triaminobenzofenona, 2,4,4'-triamino-3-metildifenilmetano, -
30. N,N,N-tri(4-aminofenil)-amina, tri-(4-aminofenil)-metano, -



5. tri-(4-aminofenil)-fosfato, tri-(4-aminofenil)-fosfito, tri-(4-aminofenil)-tiofosfato, 3,5,4'-triaminobenzanilida, melamina, 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona, 1,2,4,5-tetraaminobenceno, 2,3,6,7-tetraaminonaftalina, 3,3'-diaminobenzidina, 3,3',4,4'-tetraaminofeniléter, 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano, 3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona y 3,5-bis-(3,4'-diaminofenil)-piridina.

10. Se da preferencia al empleo de m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diamino-difeniléter, hexametilendiamina, 4,4'-diamino-trifenilfosfato, tris-(4-aminofenil)-fosfato, tris-(4-aminofenil)-tiofosfato, tris-(4-aminofenil)-fosfito y una mezcla de estos.

15. Las poliaminas de fórmula III se pueden obtener según procedimientos conocidos, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes francesas 1.430.977 y 1.481.932, por reacción de aminas aromáticas primarias con aldehidos ó cetonas.

20. Como aldehidos o cetonas se emplean aquí, por ejemplo, formaldehido, acetaldehido, benzaldehido, cenantaldehido, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y acetofenona. La proporción de mezcla entre la imidas de fórmula I y las aminas de fórmula II ó III se seleccionan de manera que en la mezcla de reacción, por cada grupo amino primario estén presentes 1 - 10, preferentemente 2 - 5 grupos imida.

25. Las mezclas endurecibles, estables a temperatura ambiente, se pueden componer también de varias imidas de fórmula I y de varias aminas de fórmulas II ó III.

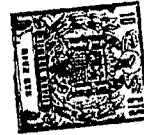
30. El endurecimiento de las mezclas según la presente invención se efectúa por calentamiento de las mezclas a temperaturas entre 100 - 280°C, preferentemente 150 - 250°C,



transformandose las mezclas, sin la adición de productos de reacción volátiles, en productos reticulados insolubles e infundibles.

- También es posible preparar de las mezclas de la presente invención primeramente un prepolímero calentando los productos de partida homogéneamente mezclados, en caso dado finamente mólтурados, durante un cierto tiempo a 50 - 140°C, de manera que se forme un producto termicamente móldeable, parcialmente soluble. Este prepolímero se ha de mólтурar, en caso dado, de nuevo a un polvo elaborable. La prepolimerización se puede efectuar también por calentamiento de una solución o suspensión de los productos de partida. Para ello entran en consideración sustancias que no reaccionen con el producto de partida y que, en caso deseado, las disuelvan suficientemente. Tales son, por ejemplo: Dimetilformamida, tetrametiluréa, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, dicloroetileno, tetracloroetileno, tetracloroetano, tetrabromoetano, clorobenceno, diclorobenceno, bromobenceno, dioxano o hidrocarburos aromáticos alquilados. Para algunas aplicaciones industriales es ventajosa la adición de un catalizador de endurecimiento. Mediante adición de por ejemplo, una reducida cantidad de un peróxido orgánico o per-sal se logra más rápidamente el estado endurecido. Para ello son adecuados los compuestos tales como peróxido di-terc.butilico, peróxido dilaurílico, peróxido dicumílico, peróxido terc.butilocumílico ó perbanzoato terc.butilico en una concentración de un 0,01 a 5 %, preferentemente un 0,25 a 0,5 %, referido a peso total de la mezcla endurecible. Sin embargo, también se pueden emplear otros aceleradores del endurecimiento no peroxídicos, o aditivos que influencien fa
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

419430



vorablemente el endurecimiento.

5. Las mezclas endurecibles según la presente invención se emplean ante todo para la protección de superficies, en la electrotécnica, en los procesos de laminación y en la construcción. Se pueden emplear, en cada caso, en formulaciones adaptadas al fin de aplicación especial, en estado relleno o sin rellenar, en caso dado en forma de soluciones o emulsiones como lacas, masas prensables, polvos sinterizables, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones de colada por inyección, resinas de impregnación, aglutinantes o resinas de laminación.

10. Objeto de la presente invención es, por lo tanto, también un procedimiento para la obtención de productos de material sintético reticulado, insoluble e infundible, caracterizado porque imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados de fórmula I y aminas de fórmula II ó III, en caso dado en presencia de un catalizador endurecedor, se hacen reaccionar entre sí a temperaturas entre 100 - 280°C.

15. La obtención según la presente invención de productos reticulados, infundibles, se efectúa por regla general bajo conformación simultánea a cuerpos moldeados, estructuras laminares, laminados, adhesivos. Aquí se le pueden agregar a las masas endurecibles los aditivos usuales en la tecnología de los materiales sintéticos endurecibles, tales como, por ejemplo, materiales de carga, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de desmoldeamiento o sustancias inhibidoras de la inflamación. Como materiales de carga se pueden emplear, por ejemplo, fibras de vidrio, mica, cuarzo molturado, caolina, dióxido sílico coloidal o polvos de metal, como agente desmoldeador puede servir, por ejemplo,

20.

25.

30.

419430



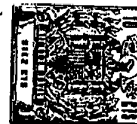
5. estearato de calcio. El moldeamiento se puede realizar mediante un breve y rápido calentamiento a preferentemente 170 - 250°C bajo una presión de 1 - 200 kp/cm². Los cuerpos moldeados, así obtenidos, poseen ya una resistencia mecánica suficiente de manera que se pueden endurecer totalmente fuera de la prensa en un horno a 200 - 280°C.

10. Si de las mezclas endurecibles se prepara primeramente un prepolímero entonces éste se puede molturar a un polvo fino y elaborar a revestimientos según el procedimiento de sinterización en lecho arremolinado.

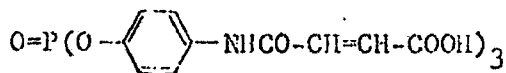
15. Una solución o suspensión del prepolímero en un disolvente adecuado puede servir para la fabricación de laminados impregnando estructuras laminares, tales como tejidos, esteras de fibras o vellones de fibras, especialmente esteras de fibras de vidrio, con soluciones o suspensiones y retirando el disolvente mediante un proceso de secado. El ulterior endurecimiento se efectúa en una prensa a preferentemente una temperatura de 170 - 250°C y una presión de 5 - 200 kp/cm². También es posible endurecer los laminados solo previamente en la prensa y los productos así obtenidos - terminarlos de endurecer ulteriormente en el horno a 200 - 280°C hasta alcanzar las propiedades de uso óptimas. En la fabricación de los laminados se aprecia como muy ventajosa, la mejor solubilidad en dioxano, por ejemplo, del tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato en comparación con la N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bismaleinimida frecuentemente empleada.

25. Obtención de la tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato

30. a) En un recipiente de reacción, provisto de agitador y ter



5. 10. mómetro, se presentan 294 g (3,0 moles) de anhídrido maléico, disueltos en 800 cc de dioxano. A esta solución se gotea a 10-20°C durante 4 - 5 horas una solución de 371 g (1 mol) de tris-(4-aminofenil)-fosfato, disueltos en 2,5 litros de dioxano. Terminada la adición se sigue agitando aún durante 1½ horas, después se separa el producto de reacción por filtración, se lava con cloroformo y se seca. Se obtienen 669 g de una sustancia amarillenta con un punto de fusión de 127 - 130°C. Esta posee, según los datos analíticos, la siguiente estructura:



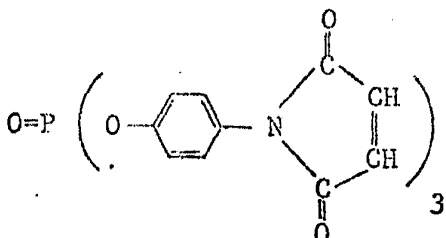
15. b) En un recipiente de reacción, provisto de agitador y termómetro, se presentan 85 g de acetato de sodio y 1,1 litros de anhídrido acético y mediante un baño de aceite se calienta a 60°C. A esta solución se le agregan en el plazo de 30 minutos, en porciones 954 g del ácido tris-maleinamídico de manera que la temperatura de reacción no sobrepase los 90°C. Terminada la adición se enfria a temperatura ambiente y a continuación se gotea una mezcla de 2 litros de isopropanol y 0,7 litros de agua en el producto de reacción parcialmente cristalizado. La sustancia precipitada se separa por filtración, se lava con isopropanol y agua hasta estar libre de ácido y se seca. Se obtienen 532 g de una sustancia con un punto de fusión de 173,5 - 177°C que según los datos analíticos es la tris-maleinimida del tris-(4-aminometil)-fosfato con la siguiente fórmula estructural:

30.

419430



5.



Obtención de tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-tiofosfato

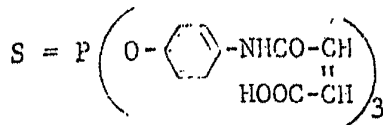
10.

a) En un recipiente de reacción, provisto de agitador y termómetro, se presentan 117,6 (1,20 moles) de anhídrido maléico, disueltos en 500 cc de cloroformo. A esta solución se gotea a temperatura ambiente, en el transcurso de 4 horas, una solución de 154,8 (0,40 moles) de tris-(4-aminofenil)-tiofosfato en 600 cc de dioxano. Terminada la adición se agita la suspensión aún durante 4 horas a temperatura ambiente despues se separa por filtración el producto de reacción, se lava con cloroformo y se seca. Se

15.

obtienen así 279 g de una sustancia amarillenta con un punto de fusión de 153 - 156°C. Según los datos analíticos tiene la estructura

20.



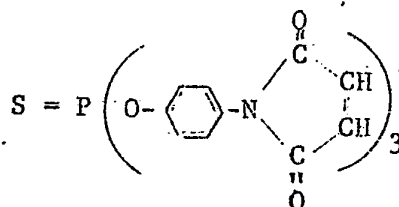
25.

b) En un recipiente de reacción, dotado de agitador y termómetro, se suspenden 12 g de acetato de sodio en 105 cc de anhídrido acético y se calienta a 90°C. A la solución caliente se le agregan, en porciones, en el plazo de 15 minutos, 68 g del ácido tris-maleinamídico obtenido según -

30.



5. a) ascendiendo la temperatura a 85 - 95°C. Terminada la adición se sigue agitando aún durante 15 minutos a 85°C y a continuación se gotea lentamente a la suspensión - una mezcla de 50 cc de agua y 250 cc de isopropanol. Esta se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente, a continuación se filtra, el residuo se lava a fondo con agua y después se seca. Se obtienen así 56 g de una sustancia con un punto de fusión de 232 - 236°C que, según los datos analíticos, es la tris-maleinimida del tris-
10. -(4-aminofenil)-tiofosfato de la fórmula siguiente:



15.

Ejemplo 1

Se mezclan bien 6,11 g (0,01 mol) de tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato (a continuación de nombrado "Tris-imida I") y 1,19 g (0,006 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano. Se calienta la mezcla durante 1,5 horas a 120°C. La sustancia se enfría, se pulveriza finamente y se prensa - durante 15 minutos a 180°C y 30 atmósferas (presión atmosférica) a una lámina que se endurece ulteriormente aún durante 4 horas a 240°C.

25. El comienzo de la plastificación de ésta lámina se determina por análisis termomecánico con el aparato "T MS-1" de la firma Perkin-Elmer (velocidad de calentamiento 10°C/min y carga 20 g). El comienzo de la plastificación de la lámina según la presente invención es de 374 °C.

30. Ensayo comparativo I

419430



5. Se mezclan bien 3,58 g (0,01 mol) de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida y 0,79 g (0,004 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano. Se calienta la mezcla durante 1,5 horas a 120°C. La sustancia se enfría, se pulveriza finamente, y se prensa durante 15 minutos a 180°C y 30 atmósferas (presión atmosférica) a una lámina que se endurece ulteriormente aún durante 4 horas a 240°C. Esta lámina obtenida según el método conocido tiene un comienzo de plastificación de 270 según el análisis termomecánico bajo las mismas condiciones de análisis como en el ejemplo 1.

10.

Ejemplo 2

15. Se mezclan bien 100,4 g (0,173 moles) de "Tris-imida I" y 19,6 g (0,099 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano. se funde en un baño de aceite de 180°C y se desgasifica. La fusión se vierte en un molde de las dimensiones 150 x 150 x 4mm y a continuación se endurece durante 2 horas a 180°C y 2 horas a 200°C. Los datos de comprobación del cuerpo moldeado obtenido figuran en la tabla 1.

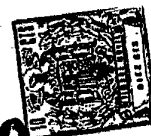
Ejemplo comparativo II

20. Se mezclan bien 106,4 g (0,297 moles) de N,N'-4,4'-diamino-difenilmetan-bis-maleinimida y 23,6 g (0,119 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, se funde en un baño de aceite de 150°C y se desgasifica. La fusión se vierte en un molde de dimensiones 150 x 150 x 4mm y a continuación se endurece durante 1,5 horas a 140°C, 1,5 horas a 160°C, 1,5 horas a 180°C y 1,5 horas a 200°C. Los datos de comprobación de este cuerpo moldeado obtenido de una mezcla endurecible conocida figuran en la tabla 1.

25.

Ejemplo 3

30. Se mezclan bien, 107,1 g (0,175 moles) de "Tris-imida I" y -



419430

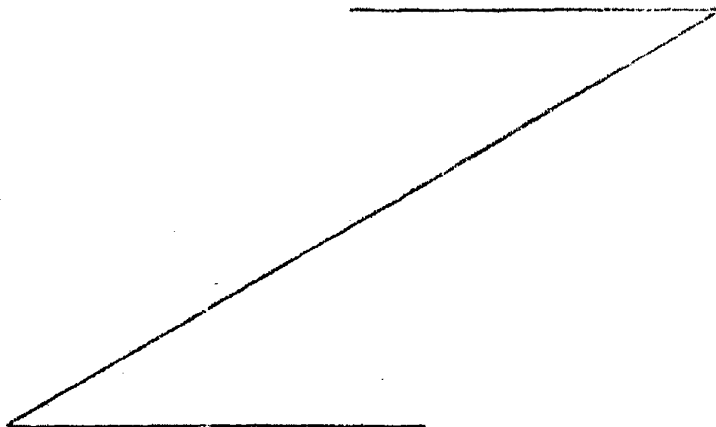
5. 34,3 g (0,174 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, se funde en un baño de aceite de 160°C y se desgasifica. La fusión se vierte en un molde de las dimensiones 150 x 150 x 4mm y a continuación se endurece durante 3 horas a 180°C y durante 3 horas a 200°C. Los datos de comprobación del cuerpo moldeado obtenido figuran en la tabla 1.

Ejemplo 4

10. Se mezclan bien 107,0 g (0,175 moles) de "Tris-imida I" y 13,0 g (0,165 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, se funde en un baño de aceite de 180°C y se desgasifica. La fusión se vierte en moldes de las dimensiones 150 x 150 x 2 mm y 150 x 150 x 4 mm y a continuación se endurece durante 4 horas a 200°C. Las propiedades de estos cuerpos moldeados según la presente invención figuran en la tabla 1 y 2.

15. Ejemplo 5

20. Se mezclan bien 116,0 g (0,190 moles) de "Tris-imida I" y 14,0 g (0,070 moles) de 4,4'-diaminodifeniléter, se funde a 180°C y se desgasifica. La fusión se vierte en un molde con las dimensiones 150 x 150 x 2 mm y se endurece como en el ejemplo 4. Las propiedades del cuerpo moldeado según la presente invención se mencionan en la tabla



419430



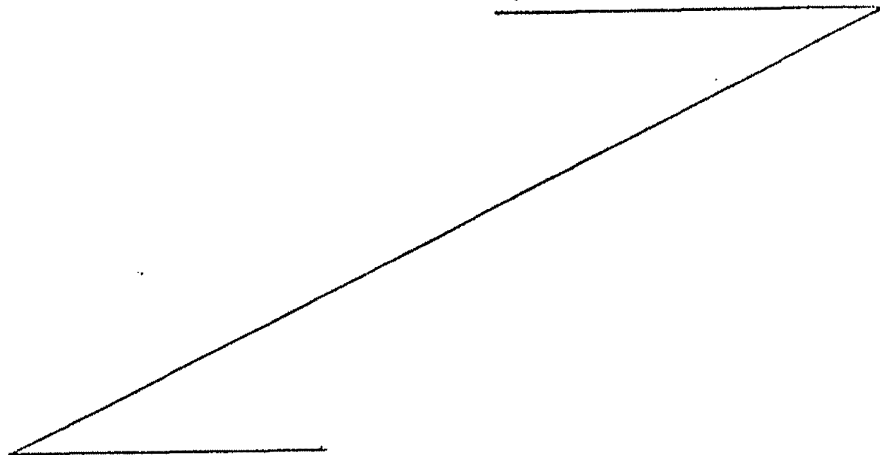
Tabla 1

	Resistencia a la flexión según VSM ^x 77103 (kg/mm ²)
Ejemplo 2	17,2
Ejemplo 3	
Ejemplo 4	14,1
Ejemplo comparativo II ^{xxx}	11,3

^x) VSM = Normas del Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller

^{xx}) ISO/R = Normas del International Standard Organisation/Recommendation

^{xxx}) según la patente francesa nº 1 555 564.



419430

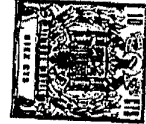


Tabla 2

Factor de pérdida dieléctrico tg según
DIN 53483

a 23 ° C/50 Hz, valor inicial

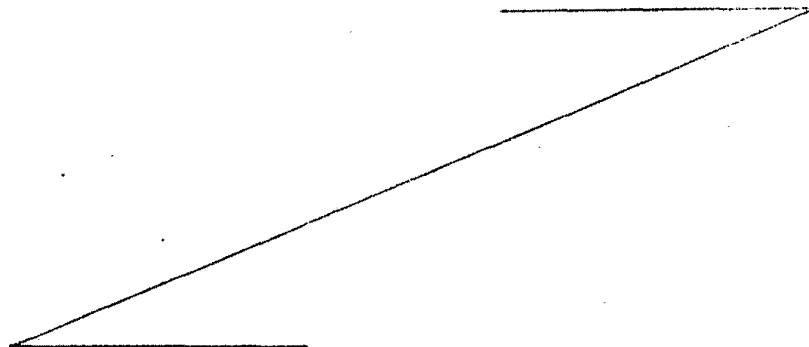
Después de almacenar durante 24 horas en agua a
23°C

Constante de dielectricidad según DIN 53483
a 23 ° C/50 Hz, valor inicial

Después de almacenar durante 24 horas en agua a
23°C

Resistencia de paso específica según nach DIN
53482 (*cm)valor inicial

Después de almacenar durante 24 horas en agua
a 23°C



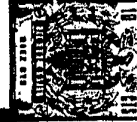
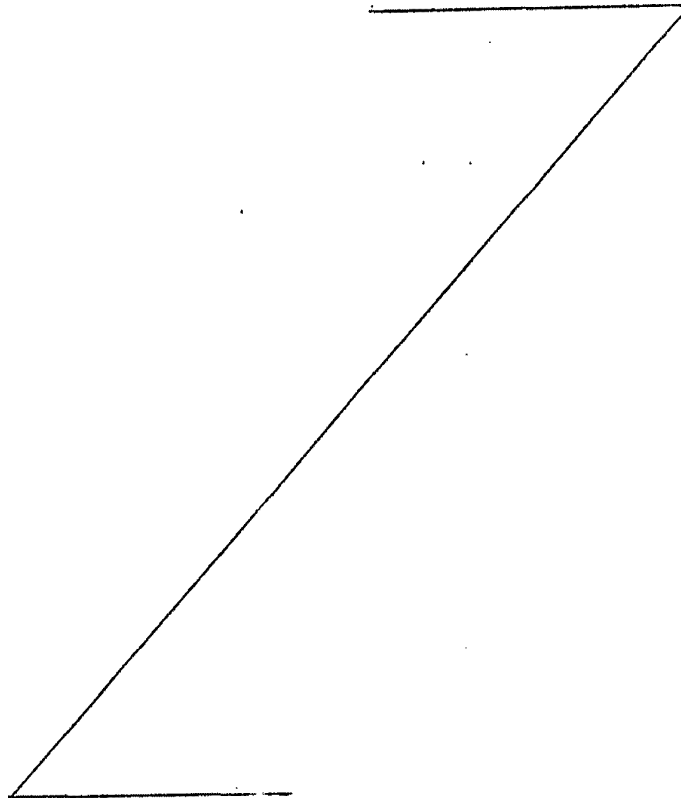


Tabla 419430

Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77105 (cmkg/cm ²)	Estabilidad a la forma bajo calor según - ISO/R ^{XX} 75 (°C)
15,0	213
17,0	216
9,1	224
9,9	224

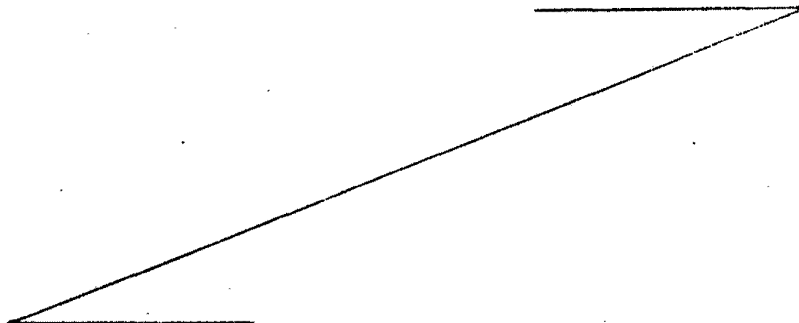


419430

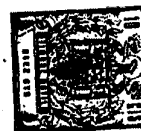


Tabla 2

Ejemplo 4	Ejemplo 5
0,23	0,23
0,23	0,30
3,6	3,6
3,7	3,7
$6,7 \cdot 10^{-16}$	$2,4 \cdot 10^{-17}$
$1,4 \cdot 10^{-16}$	$1,9 \cdot 10^{-16}$



419430



5. La tabla I muestra que los productos moldeados según la presente invención, con una estabilidad a la forma se lo reducidamente mas reducida bajo calor, tienen una resistencia a la flexion y a la flexión por impacto considerablemente superior que el material moldeado obtenido según la patente francesa. La estabilidad a la forma comparativamente superior en II o bien 8°C bajo calor del cuerpo moldeado del ejemplo comparativo II no significa que éste, en su aplicación industrial, sea en general mejor, ya que para ésta por lo general son decisivas una combinación de varias propiedades de la mas alta calidad posible.

10. Los materiales moldeables de los ejemplos 2 y 3 se basan en una tris-maleinimida, aquellos del ejemplo comparativo II por el contrario en una bis-maleinimida. Por lo tanto hubiese sido de esperar que los ejemplos 2 y 3, debido a mayor densidad de la reticulación, hubiesen suministrados -

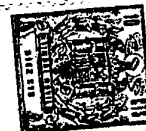
15. cuerpos moldeados más frágiles; sorprendentemente estos, sin embargo son menos frágiles que los cuerpos moldeados del ejemplo comparativo II.

20. La tabla II muestra las propiedades elécticas muy buenas de los materiales moldeados de la presente invención. Estas propiedades varían solo muy poco por un almacenamiento en agua durante 24 horas a pesar de que las propiedades de -

25. los polímeros que contienen grupos fosfato frecuentemente, - por el almacenamiento en agua, son influenciadas en forma - muy desfavorable.

Ejemplo 6

30. 88,4 g (0,144 moles) de la "Tris-imida I" y 21,6 g (0,087 moles) de 4,4'-diamino-difenilsulfona se disuelven en 30 cc de dioxano caliente; el disolvente se extrae en vacío -



a 150°C hasta que se haya formado una fusión clara, libre de burbujas. Esta se vierte en un molde de las dimensiones 150 x 150 x 4 mm y a continuación se endurece durante 2 horas a 160, a 180 y a 200°C. Los cuerpos moldeados obtenidos muestran las siguientes propiedades:

5.

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) = 10,4 kg/mm²

Resistencia a la flexión por impacto

(VSM 77 105) = 4,2 cm Kg/cm²

Estabilidad de forma bajo calor

10.

(ISO/R 75) = 256°C.

Ejemplo 7

87,1 g (0,142 moles) de la "Tris-imida I" y 22,9 g (0,086 moles) de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano se funden como en el ejemplo 6, se desgasifica, se cuele y se endurece.

15.

Los cuerpos de ensayo obtenidos tienen las siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) = 13,6 kg/mm²

Resistencia a la flexión por impacto

(VSM 77 105) = 10,6 cm kg/cm²

Estabilidad de forma bajo calor

20.

(ISO/R 74) = 215°C.

Se mezclan bien 9,05 g de tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-tiofosfato (a continuación denominado "Tris-imida II") y 0,95 g de m-fenilendiamina, se endurece en marco

25.

rectangular de poli-tetrafluoretileno de 1 mm de espesor (Teflon"), entre dos capas de teflon de 1 mm de espesor, en una prensa a 180°C y una ligera presión (5 atmósferas) durante 15 minutos a un cuerpo conformado de 1 mm de espesor, que aún se endurece durante 24 horas a 200°C. Las propiedades del cuerpo conformado obtenido se indican en la tabla 3 y 4.

30.

Ejemplo 9

419430



Se mezclan 7,95 g de "Tris-imida II" y 2,05 g de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano y se endurece a un cuerpo conformado como en el ejemplo 8. Las propiedades del cuerpo conformado obtenido se indican en la tabla 3 y 4.

5. Ejemplo 10.

Se mezclan 9,95 g de "Tris-imida I" y 1,05 g de m-fenilendiamina y como en el ejemplo 8 se endurece a un cuerpo conformado. Las propiedades del cuerpo obtenido figuran en la tabla 3 y 4.

10. Ejemplo 11.

Se prepara una mezcla como en el ejemplo 10 pero se agrega sin embargo, además, 0,11 g de pervenzoato terc.butílico; esta se endurece como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla, 3 y 4.

15. Ejemplo 12.

6,1 g de "Tris-imida I" y 1,02 g de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina) se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

20. Ejemplo 13.

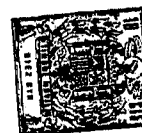
6,1 g de "Tris-imida I", 0,73 g de 1,3-di-(γ -aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina y 0,35 g de 1,6-hexametilendiamina se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

25. Ejemplo 14.

6,1 g de "Tris-imida I", 0,41 g de 1,3-di-(γ -aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina y 0,26 g de piperazina se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

30. Ejemplo 15.

419430



6,1 g de "Tris-imida I" y 1,45 g, de 1,3-di-(γ -aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

5. Ejemplo 16.

12,2 g de "Tris-imida I" y 0,72 g de etilendiamina se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

Ejemplo 17.

10. 8,40 g de "Tris-imida II" y 1,60 g de 4,4'-diaminodifenilmetano se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

Ejemplo 18.

15. 6,11 g de "Tris-imida I" y 1,48 g de tris-(4-aminofenil)-fosfato se endurecen como en el ejemplo 8 a un cuerpo moldeado cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

Los cuerpos moldeados obtenidos en los ejemplos 8 - 18 se someten a una comprobación termomecánica y termogravimétrica. La comprobación termomecánica se efectúa con un aparato "T MS-1" de la firma Perking-Elmer con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. El análisis termogravimétrico se efectúa en aire seco con el aparato "Recording Vacuum Thermoanalyzer TA-1" de la firma Mettler con una carga pesada de 50 mg y una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto. En el análisis termogravimétrico se dibuja una curva del peso de la muestra en dependencia de la temperatura ("curva termogravimétrica") y al mismo tiempo la primera derivación de esta curva termogravimétrica ("curva termogravimétrica diferenciada"). La temperatura de la máxima velocidad de evaporación es el lugar de la mayor pendiente de la curva termogravimétrica; a esta -

30.

419430



temperatura muestra la curva termogravimétrica diferenciada un máximo. La proporción en peso que corresponde a la zona entre 2 mínimas en la curva termogravimétrica diferenciada se denomina como fracción. Los resultados de medición de éstos métodos de comprobación se mencionan en las tablas 3 y 4.

5.

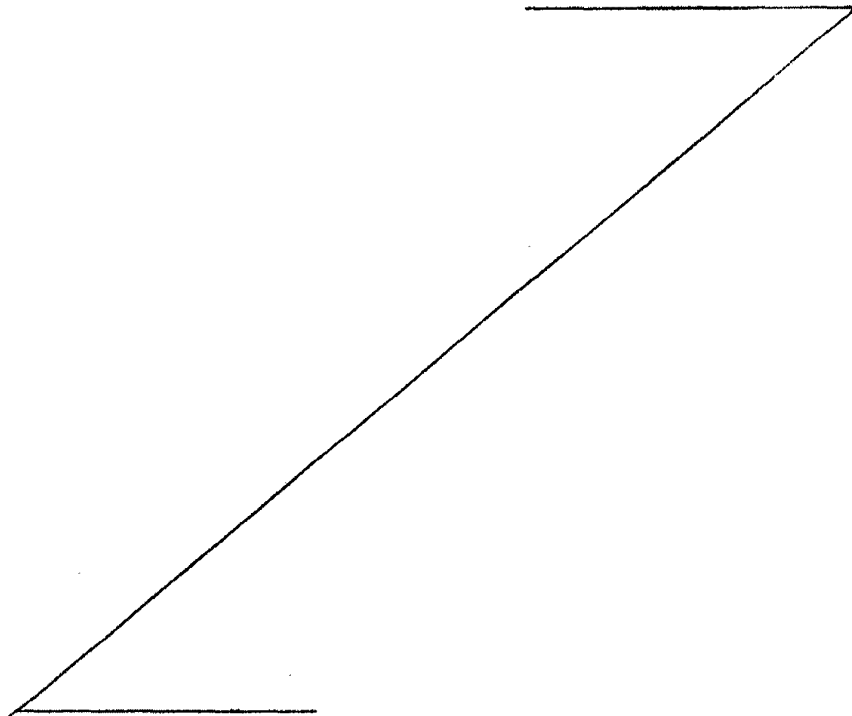
Tabla 3: Resultados de análisis termomecánico.

10.

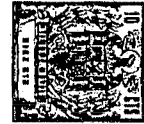
Cuerpo moldeado según	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Comienzo de la plastificación (°C)	236	300	233	270

15.

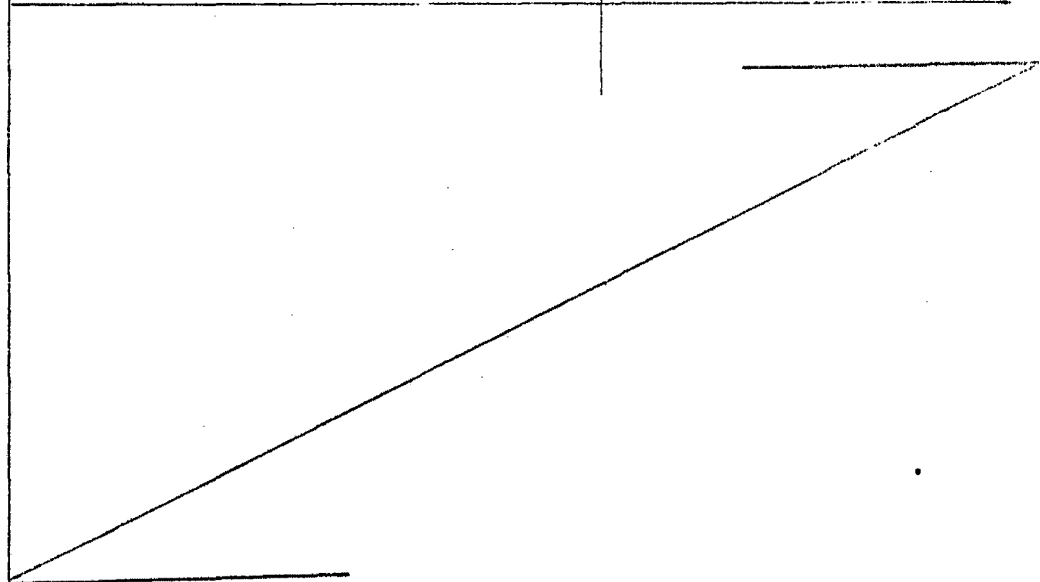
La tabla 3 muestra que los cuerpos moldeados según la presente invención poseen un punto de plastificación muy alto.



419430



Proporción de las fracciones					Perdida en peso 1% o por minuto
1	2	3	4	5	a °C
2,3	24,0	-	18,0	55,7	326
1,7	21,7	16,0	35,6	25,0	324
2,0	13,2	43,2	18,4	23,2	335
2,3	11,6	45,7	19,7	20,7	323
2,7	10,6	57,7	29,0	-	303
2,2	27,5	18,3	-	52,0	305
2,2	26,4	21,2	-	50,2	313
1,7	20,7	10,3	15,4	51,9	300
1,9	11,4	15,0	19,5	52,2	289
1,3	11,4	11,7	15,7	59,9	330
0,9	14,3	12,5	16,8	55,5	325



419430

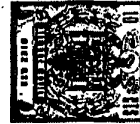


TABLA 4: Resultados del análisis termogravimétrico

Cuerpo moldeado se- gún	Maxima velocidad de descompo- sición				
	Fracción				
	1	2	3	4	5
Ejemplo 8	120	350	-	588	730
Ejemplo 9	85	340	545	720	930
Ejemplo 10	100	360	512	640	725
Ejemplo 11	100	346	528	648	720
Ejemplo 12	150	325	518	650	-
Ejemplo 13	135	336	538	-	760
Ejemplo 14	130	340	540	-	760
Ejemplo 15	135	330	460	560	780
Ejemplo 16	120	323	432	572	761
Ejemplo 17	100	345	432	560	738
Ejemplo 18	125	332	435	575	721

Al igual como los datos indicados en la tabla 3 muestran los datos de la tabla 4 que los cuerpos moldeados según la presente invención, con excepción del cuerpo moldeable según el ejemplo 16, en el aire solo empiezan a descomponerse por encima de los 300°C representado - las fracciones cuya velocidad de descomposición máxima se encuentre en unos 340°C una proporción en peso relativamente pequeña.



NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el nº 14886/72 de 10 de octubre de 1972; de 23 de agosto de 1973, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAL SINTETICO INSOLUBLE E INFUNDIBLE caracterizándose por lo siguiente:

5.

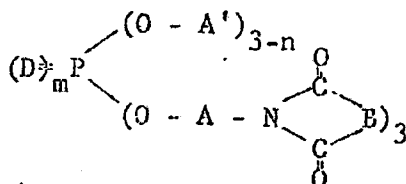
10.

15.

1.- Procedimiento para la obtención de material sintético insoluble e infundible, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí

a) bis- ó tris-imidas conteniendo un grupo fosfato, tiofosfato o fosfito, de fórmula general I

20.

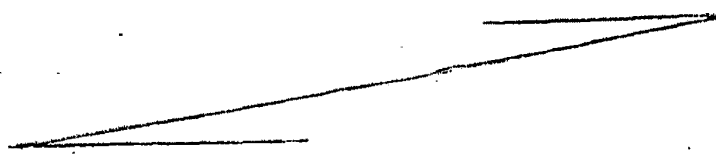


25.

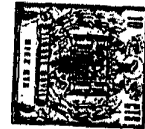
en la que A y A' significan restos aromáticos, en caso dado sustituidos o interrumpidos por un átomo de oxígeno, un grupo alquileno o sulfónilo, B significa un resto de fórmula

30.

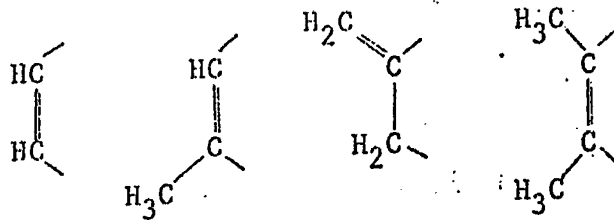
MS



419430



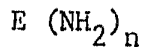
5.



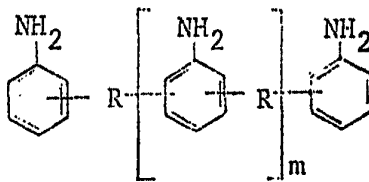
D significa un átomo de oxígeno o de azufre, m es el número 1 ó 0 y n es número 2 ó 3.

b) una poliamina de fórmula II ó III

10.



15.



20.

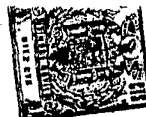
significando en la fórmula II el resto E un resto orgánico n-valente con 2 a 40 átomos de carbono y n es un número entero de 2 a 4, y donde en la fórmula III los restos R, en cada caso significan un resto hidrocarburo bivalente, obtenido por separación del átomo de oxígeno, de un aldehído o cetona con 1 a 8 átomos de carbono, m es un número de 0,1 a 2 y, en caso

25. dado en presencia de un catalizador de endurecimiento a temperaturas entre 100 - 280°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean

30.

a) bis- ó tris-imidas de fórmula I, donde A y A' son restos aromáticos iguales o diferentes con 6 a 12 átomos de



carbono, B es un resto vinileno y m es 0 ó 1, y n es igual a 3,

b) poliaminas di- ó triprimarias de fórmula II, donde E significa un resto orgánico con 2 a 40 de carbono.

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se parte de mezclas en las cuales por cada grupo amino primario de las poliaminas de fórmulas II y en caso dado III se encuentran 1 a 10 grupos imida de las bis- ó tris-imidas de fórmula I.

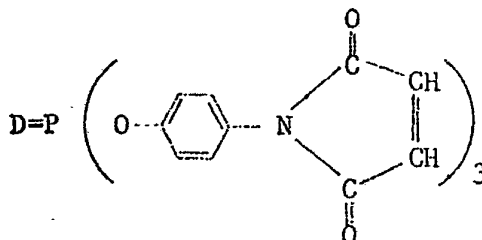
10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se parte de mezclas en las cuales por cada grupo amino primario de las poliaminas de fórmula II y en caso da do III se encuentren 2 a 5 grupos imida de las bis- ó tris-imidas de fórmula I

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como tris-imida de fórmula I se emplea una tris-maleinimida de fórmula

20.



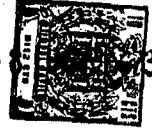
25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliamina de fórmula II se emplea 4,4'-diaminodifenilmetano.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliamina de fórmula II se emplea 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina ó 1,3-di (γ-aminopropil)-5,5-dimetilhidantol

30.

419430



na.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador de endurecimiento se emplea -
terc.butilperbenzoato.

5.

9.- Procedimiento para la obtención de material sintético insoluble e infundible, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

- 8 OCT. 1973

Madrid,

CIBA-GEYGY, A.G.

J. GOMEZ ACEDO Y MOREG
p.p. Firmados L. Gasta Fernández