

419469

CASE 3-8455+



Int. Cl. C07C; C07D

419469

F. C. 28-1-76

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS BIS-IMIDAS Y TRIS-IMIDAS DE ACIDOS DICARBOXILICOS INSATURADOS", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

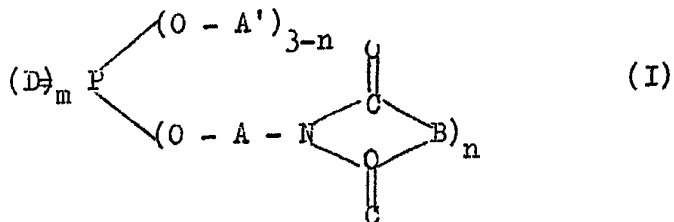
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas N,N'-bis-imidas y N,N',N"-tris-imidas que contienen un grupo de fosfato, tiofosfato o fosfito, de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados, a un procedimiento para su preparación así como a la utilización de las nuevas bis-imidas y tris-imidas en mezclas termoendurecibles conteniendo azometinas, para la preparación de materias moldeadas.

El objeto de la presente invención son nuevas bis-imidas y tris-imidas de la fórmula general I

10.





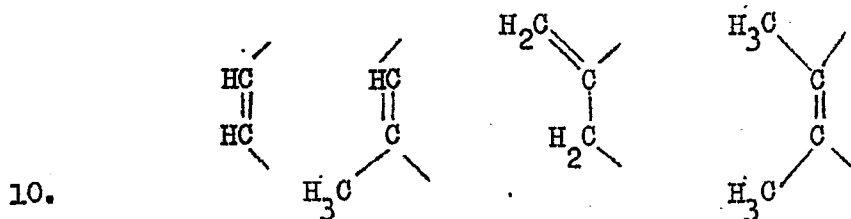
419469

en la que

A y A' significan radicales aromáticos eventual-
mente substituidos o interrumpidos median-
te un átomo de oxígeno, un grupo de alqui-
leno o sulfonilo,

5.

B significa un radical de las fórmulas



D significa un átomo de oxígeno o un átomo
de azufre,

m significa el número 1 ó 0 y

n significa el número 2 ó 3.

15.

De preferencia en la fórmula I, A y A' significan radicales aromáticos iguales o diferentes con de 6 a 12 átomos de carbono, B significa el radical de vinileno, D significa un átomo de oxígeno o de azufre, m es igual a 1 y n es igual a 3.

20.

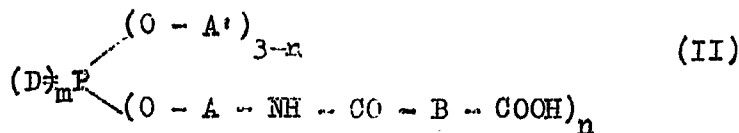
Los radicales aromáticos A y A' pueden estar substituidos con grupos o átomos que no actúan en el curso reaccional para la preparación de nuevas imidas. Como tales se citan por ejemplo los radicales alquílicos lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, los átomos de halógeno, el grupo nitro, el grupo amino terciario, el grupo alcoxilo, el grupo de carbalcoxilo o el grupo de carbamida.

25.

Las nuevas bis-imidas y tris-imidas de la fórmula I se obtienen al ciclar compuestos de monoamidas de ácido dicarboxílico de la fórmula general II

419469

9



a temperaturas por debajo de 90° C en presencia de catalizadores bajo desdoblamiento de n moles de agua y a continuación

5. los compuestos de la fórmula I se aislan mediante precipitación del producto de reacción en agua o una solución alcohólica acuosa.

En la patente estadounidense número 2.444.536 se indica una prescripción general para la preparación de N-aril maleinimidas en forma sencilla, según la cual se utiliza acetato sódico exento de agua, fundido, en calidad de catalizador en la ciclización deshidratante del maleinaminoácido correspondiente para formar maleinimida. La utilización de acetato sódico exento de agua especial parece asimismo ser significativa; la ausencia de agua, a simismo también el agua de cristalización, debe influenciar favorablemente el cierre del anillo.

10. Por el contrario se ha encontrado, que la ciclización deshidratante de las monoamidas de ácido dicarboxílico de la fórmula II para formar bis-imidas o tris-imidas correspondientes de la fórmula I también en presencia de sales alcalinas conteniendo agua de los ácidos monocarboxílicos inferiores se efectúa sin que disminuya el rendimiento. Al utilizar sales sin fundir los productos de reacción se descoloran bastante frecuentemente en forma un poco oscura.

En calidad de disolventes se utiliza en la reacción de ciclización deshidratante, los anhídridos de los

419469



ácidos monocarboxílicos alifáticos inferiores. En calidad de anhídrido se citan por ejemplo: anhídrido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido butírico, anhídrido de ácido isobutírico.

5. Es ventajosa la utilización de anhídrido acético en una dosis de 1,2 veces, calculada sobre la dosis total de la monoamida de ácido dicarboxílico de la fórmula II.

10. En calidad de catalizadores se pueden utilizar en la ciclización deshidratante, las sales de sodio o de potasio de los mismos ácidos monocarboxílicos.

Es ventajoso la utilización de acetato sódico en una dosis de 5 - 15% en peso, calculada sobre la dosis del aminocido de la fórmula II.

15. Según la patente estadounidense arriba citada se aísla las N-arilmaleinimidas de la mezcla de reacción, al introducir ésta agitando en un poco de agua. Este método es inapropiado para la obtención de las imidas de la fórmula I según la invención, ya que precipitan asimismo subproductos resinosos que solo pueden separarse con dificultades. Por el contrario un alcohol alifático inferior con hasta 6 átomos de carbono en la molécula o un alcohol cicloalifático, mezclado en caliente con un poco de agua, mostró esencialmente que era mejor como agente de ciclización. Con ello se obtiene inmediatamente un producto cristalino de pureza satisfactoria.
- 20.
- 25.

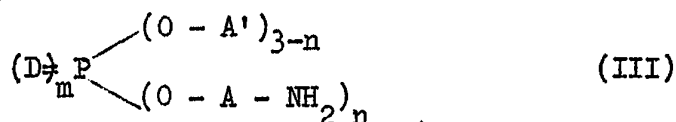
En calidad de tales alcoholes se citan por ejemplo: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcohol isobutílico, hexanol, ciclohexanol; es ventajoso el isopropanol. La proporción de mezcla entre el alcohol o la suma de los

419469



- alcoholes y el agua puede variar entre 6:1 y 1:6. Para la precipitación de las nuevas imidas de la fórmula I de la mezcla de reacción puede utilizarse asimismo un alcohol exento de agua o una mezcla de estos alcoholes exentos de agua.
5. Asimismo es posible adicionar el agente de precipitación ya al producto de reacción. La temperatura en la precipitación puede hallarse entre 0 y 50°C. La precipitación de las nuevas imidas de la fórmula I de la mezcla de reacción se realiza ventajosamente mediante adición de una mezcla de una parte de agua y 2 - 4 partes de isopropanol a 5 - 25°C. La dosis del agente de precipitación asciende normalmente de 1,5 a 3 veces la dosis en peso del producto de reacción.
10. La dosis del agente de precipitación asciende normalmente de 1,5 a 3 veces la dosis en peso del producto de reacción.

- Los compuestos de monoamida de ácido dicarboxílico de la fórmula II se obtienen según procedimiento conocido al adicionar a un mol de bis- - tris-(aminoaril)-fosfato, -tiofosfato, o -fosfito de la fórmula general III
15. al adicionar a un mol de bis- - tris-(aminoaril)-fosfato, -tiofosfato, o -fosfito de la fórmula general III



- n moles de anhídrido de ácido maleico, de ácido citracónico, de ácido itacónico o de ácido dimetilmaleico.
20. de ácido itacónico o de ácido dimetilmaleico.

- Los compuestos aminoarílicos de la fórmula III se obtienen análogamente al procedimiento descrito en la patente británica número 1.027.059 mediante transesterificación de por ejemplo fosfato, tiofosfato o fosfito trifenílico con aminofenoles de la fórmula general IV
25. con aminofenoles de la fórmula general IV



eventualmente en mezcla con fenoles de la fórmula V



en donde la utilización de una mezcla de fenol, la propor-

419469



ción molar de aminofenoles de la fórmula IV a fenoles de la fórmula V asciende a 2:1.

Los compuestos aminoarílicos de la fórmula III, pueden obtenerse según el procedimiento descrito en la publicación de patente alemana (DAS) número 1.257.153 mediante reacción de trihaluro de fósforo, trihaluro de fosforilo o trihaluro de tiofosforilo con los aminofenoles de la fórmula IV, eventualmente en mezcla con los fenoles de la fórmula V, en donde en la utilización de una mezcla de fenoles, la proporción molar asciende a como se ha indicado anteriormente.

Como aminofenoles apropiados de la fórmula IV se citan: m-aminofenol, p-aminofenol, aminofenoles substituidos mediante grupos de alquilo o átomos de cloro, como 2-metil-4-amino-fenol, 2-cloro-4-amino-fenol. Además pueden también entrar en consideración aminofenoles polinucleares, como 1,2-aminonaftol, 1,5-aminonaftol, 1,6-aminonaftol, 1,7-aminonaftol, 2,7-aminonaftol; p-hidroxifenil-p-aminofenil-dimetilmetano, p-hidroxifenil-p-aminofenil-sulfona.

En calidad de fenoles de la fórmula V se citan en especial: fenol, fenol substituido mediante grupos de alquilo o átomos de halógeno, naftol o naftol substituido mediante grupos de alquilo o átomos de halógeno.

En calidad de bis-imidas o tris-imidas de la fórmula I se citan: la bis-maleinimida de 4,4'-diamino-trifenilfosfato, la bis-citraconimida de 4-terciobutil-4', 4"-diaminotrifenilfosfato, la bis-maleinimida de 3,3'-diamino-3"-dimetilaminotrifenilfosfato, la bis-itaconimida de bis-(4-aminofenil)-bis-fenilfosfato, la bis-maleinimida de bis-



419469¹

5. --(4-aminofenil)-2-naftilfosfato, la tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-fosfato, la tris-citraconimida de tris-(4-aminofenil)-fosfato, la bis-maleinimida de 4,4'-diamino-trifenil-fosfito, la N,N'-bis-maleinimida de diamino-trifenil-tiofosfato, la N,N',N''-tris-maleinimida de tris-(4-aminofenol)-fosfito y la N,N',N''-tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-tiofosfato.

10. Las nuevas bis-imidas y tris-imidas de la fórmula I representan compuestos interesantes para la química de las materias sintéticas, ya que se endurecen en mezcla con azometinas en caliente para obtener materias moldeadas con propiedades técnicas valiosas.

15. En "Tetrahedron" 27, páginas 2203 y siguientes, se describe la adición de 2 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 adición presenta además el inconveniente de que se desarrolla relativamente con mucha lentitud. Según la publicación arriba
20. citada, a partir, por ejemplo, de una mezcla constituida por N-fenil-maleinimida y N,N-dimetilbencilidén-metilamina, al cabo de 600 minutos de calentamiento a 135°C se obtiene únicamente 32 % del aducto que cabría esperar en teoría.

25. Ahora se ha descubierto que pueden hacerse reaccionar por calentamiento, en forma prácticamente cuantitativa, mezclas de imidas de la fórmula I según la invención y azometinas y que la reacción se desarrolla de modo relativamente rápido. Como comparación por calentamiento a 135° de una mezcla constituida por tris-maleinimida y una azometina se obtiene al cabo de 43 minutos un producto de

419469



reacción ya endurecido. Las mezclas conforme a este invento, de almacenamiento estable a la temperatura ordinaria, tienen además la ventaja de que después del endurecimiento proporcionan materias moldeadas de propiedades técnicas valiosas.

5. Respecto a las materias de moldeo a base de bis-maleinimidas y diaminas, como las que están descritas en la patente francesa núm. 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 en caliente.

10. Es de citar, que las nuevas mezclas termoendurecibles según la presente invención a causa de su contenido de fósforo son menos combustibles que las materias moldeadas según la patente francesa, o que las materias moldeadas, que se preparan a partir de las bis-maleinimidas conocidas, por ejemplo N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bis-maleinimida, y azometinas. Debido a la densidad de reticulación de 50% más elevada de los cuerpos moldeados, cuya base es una N,N',N''-tris-maleinimida según la invención y una azometina, se hubieran tenido que esperar propiedades mecánicas peores de los nuevos productos, por ejemplo tales cuerpos moldeados tendrían que haber sido quebradizos. Sin embargo, y en forma sorprendente, los cuerpos moldeados según la invención, incluso los basados en N,N',N''-tris-imidas, son más flexibles y poseen una resistencia a la flexión y resistencia a la flexión por impacto claramente superiores en igual estabilidad de la forma en caliente, que los cuerpos moldeados, que se prepararon a partir de una



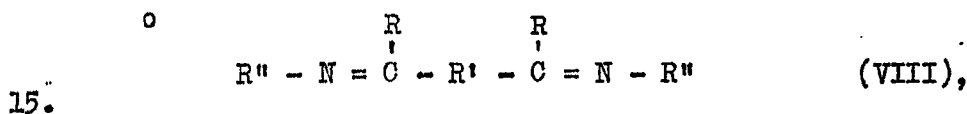
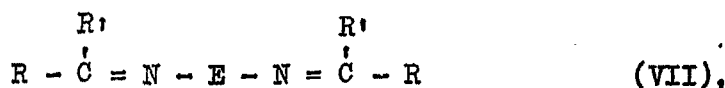
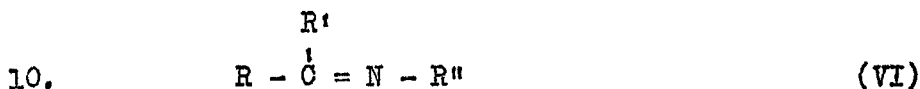
bis-maleinimida y una azometina. Esta circunstancia se muestra en la tabla I.

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

5.

a) N,N'-bis-imidas y/o N,N',N''-tris-imidas de la fórmula general I,

b) azometinas de las fórmulas generales



en las que

20. R significa un átomo de hidrógeno, un radical de hidrógeno 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 de hidrocarburo aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico alifático;

25. R' y R'' tienen, con excepción del significado de un átomo de hidrógeno, la misma significación que R, si bien R'' junto con R y con inclusión de átomos de carbono que llevan ambos constituyentes puede significar también un sistema de



anillo cicloalifático;

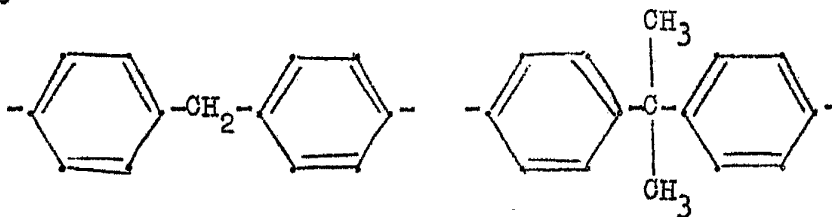
E significa un radical orgánico bivalente con por lo menos 2 y a lo sumo 30 átomos de carbono; y eventualmente

- 5. c) un catalizador del endurecimiento.

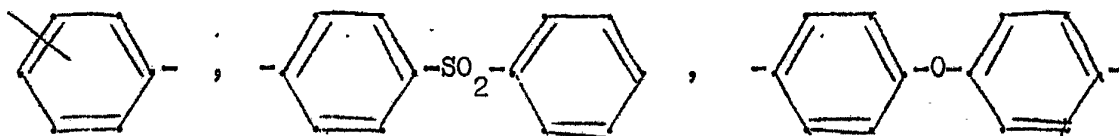
De preferencia las mezclas conforme a este invento constan de

- a) tris-imidas de la fórmula I, en la que A y A' significan radicales aromáticos iguales o diferentes, con 6 a 12 átomos de carbono, B significa el radical de vinileno, D significa un átomo de oxígeno o de azufre, m es igual a 1 y n es igual a 3, y

- b) azometinas de las fórmulas VI y VII, en las que R significa un átomo de hidrógeno, R' y R'' significan, cada uno, un radical fenílico y E significa un radical de las fórmulas

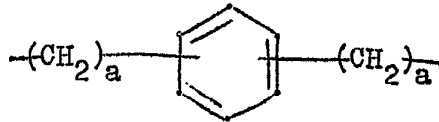


20.



25.

El símbolo E en la fórmula VII 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



5.

donde

a representa un número entero por valor de 1 a

3.

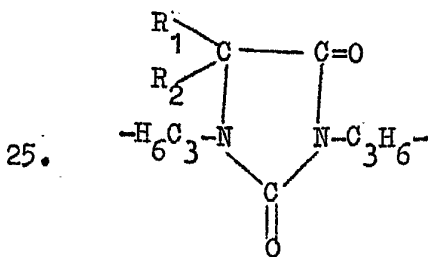
10. El símbolo E puede abarcar también varios radicales fenilénico o ciclohexilénicos que estén unidos directamente o por medio de un enlace simple de valencia, o por un átomo o un grupo divalente inerte (como por ejemplo, átomos de oxígeno o azufre o grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono) o por medio de los grupos siguientes:

15. $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR_1-$ ($R_1 =$ alquilo), $-N=N-$, $-CONH-$, $-COO-$, $-CONH-A-HNCO-$.

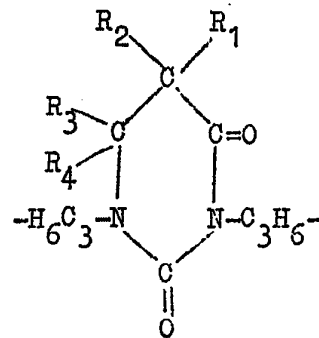
Por otra parte, los diversos radicales fenilénicos o ciclohexilénicos pueden estar substituidos por grupos de metilo.

20.

El símbolo E puede denotar también la agrupación



y



donde

419469, 9 OCT. 1973



R₁, R₂, R₃ y R₄ significan átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono; y además

5. R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono en posición 5, pueden formar también un anillo alifático pentagonal o hexagonal.

10. Como ejemplos especiales de imidas de la fórmula I se citan en especial: las bis-maleinimida de 4,4'-diaminotrifenílfosfato y la tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)fosfato. También se puede utilizar ventajosamente mezclas de imidas diferentes.

15. Las azometinas de las fórmulas VI y VII constituyen una clase conocida de compuestos y se obtienen haciendo reaccionar aldehidos o cetonas de la fórmula



donde

20. R y R' tienen las mismas significaciones que en las fórmulas VI y VII,

con monoaminas de la fórmula X



o con diaminas de la fórmula XI



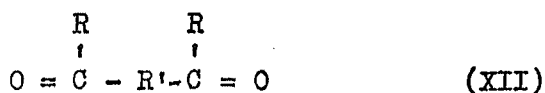
25. donde

R'' y E tienen el mismo significado que en la fórmula VIII o bien VII, en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.



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

5.



donde

R y R' tienen el mismo significado que en la fórmula VIII,

10. con monoaminas de la fórmula X, en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

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

20. En las azometinas de las fórmulas VI, VII y VIII los radicales R, R' y R", siempre que signifiquen un radical alifático o aralifático, pueden contener en la cadena hidrocarbúrica también las agrupaciones -O-, -SO₂-, -CONH- o -COO-. Siempre que los radicales R, R' y R" denoten radicales alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos-alifáticos o heterocíclicos, estos radicales pueden estar substituidos también
25. 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, -NO₂, -CONH, COOX (X = alquilo) y -SO₃. En el radical heterocíclico y heterocí-

419469



973

clico-alifático pueden estar contenidos los heteroátomos o heterogrupos siguientes: $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-SO-$, y $=N-$ o respectivamente $-NH-$. De preferencia, el radical heterocíclico significa un radical N,N-heterocíclico.

5. En calidad de compuestos carbonílicos de las fórmulas IX y XII para la preparación de las azometinas de las fórmulas VI, VII u VIII cabe señalar especialmente :
- el aldehído acético, el aldehído propiónico, el aldehído isobutírico, el aldehído butírico, el aldehído coprónico, el
 - 10. aldehído caprílico, el aldehído caprínico, el aldehído tetrahidrobenzoico, el aldehído hexahidrobenzoico, el furfural, el aldehído p-metoxi-benzoico y el aldehído beta-naftoico;
 - la acetona, la metiletilcetona, la dibutilcetona, la diheptilcetona, la didecilmcetona, la dibencilmcetona, la acetofenona,
 - 15. la butirofenona, la benzofenona, la 2-metil-acetofenona, la 4-metoxi-propiofenona, la ciclopentanona y la ciclohexanona;
 - el aldehído tereftálico, el aldehído isoftálico, el glicoxal, el aldehído glutárico y la acetnilacetona.
 - 20.

- En calidad de monocaminas de la fórmula X para la preparación de las azometinas de la fórmula VI o VII, 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.
- 25.

En calidad de diaminas de la fórmula XI para la preparación de la azometina de la fórmula VII, cabe citar en particular; la etilendiamina, la 1,6-hexametilendiamina,

419469⁹



el 3,3,5-trimetil-1,6-diaminohexano, la isoforondiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 4,4'-diamino-difenil-metano, el 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenil-metano, el éter 4,4'-diamino-difenílico, el 4,4'-diamino-difenil-sulfona, el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, la m-xililendiamina, la p-xililendiamina, el 4,4'-diamino-1,1'-difenilpropano y la bis-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetil-hidantoina.

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

En la publicación ya citada, "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, por grupos $>C=N$, dos grupos de maleinimida. Se ha comprobado que un exceso de grupos de imida sobre la proporción manifestada en dicha publicación puede aportar ventajas. Dado que una tris-imida de la fórmula I por sí 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 grupos $>C=N$ se endurece algo más rápidamente que una mezcla en la que existan sólo dos grupos imídicos por grupo $>C=N$. Esta circunstancia se muestra en la tabla 2, la cual presenta los tiempos de endurecimiento de diversas



419469

mezclas de tris-maleinimida con azometinas y de tris-maleinimida sola a 135°C y 160°C.

5. En las mezclas endurecibles según este invento la proporción molar de imidas de la fórmula I respecto a las azometinas de la fórmula VI puede pues variar de 1:1,5 a 3:1,5 y la proporción molar de imidas de la fórmula I respecto a las azometinas de la fórmula VII u VIII puede hallarse entre 1,3:1 y 4:1.

10. Estas mezclas de almacenamiento estable a la temperatura ordinaria, pueden estar también constituidas por varias imidas de la fórmula I y varias azometinas de las fórmulas VI, VII y VIII.

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 entre 150 y 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 un prepolímero a partir de las mezclas conformes a este invento, calentando temporalmente a 50-140°C los materiales de partida mezclados homogéneamente y eventualmente molidos con finura, de modo que se origine un producto parcialmente 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 sustancias que no reaccionen con estos materiales de partida y que

25.

419469



5. en caso deseado los disuelven suficientemente. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetilformamida, la tetrametilurea, el sulfoxido 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.

10. 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 dilaurilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de butilo terciario-cumilo o el
15. 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 aditivos no peroxídicos que influyan favorablemente en el endurecimiento.

20. 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
25. uso, en estado relleno o sin relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como barnices, masas para prensa, polvo de sinterización, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación, aglomerantes y resinas de laminación.

419469⁹



Objeto de este invento es por lo tanto también un procedimiento para la preparación de productos sintéticos reticulados, insolubles e infusibles, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y

5. 280°C, imidas de la fórmula I y azometinas de las fórmulas VI, VII u VIII, eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento.

La preparación según este invento de los productos reticulados infusibles se efectúa por lo general con

10. moldeo simultáneo en cuerpos de colada, estructuras superficiales, laminados y adherentes. Para ello pueden añadirse a las masas endurecibles, los aditivos usuales en la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como cargas de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, des-

15. moldeadores, materias ignífugas, etc. En calidad de materias de relleno pueden emplearse por ejemplo, fibras de vidrio, 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

20. realizarse mediante breve y rápido calentamiento, de preferencia a 150-220°C, con presión de 1 a 200 kp/cm². Los cuerpos moldeados que así se originan tienen ya suficiente resistencia mecánica para que puedan ser endurecidos por completo fuera de la prensa, en una estufa a 180-280°C.

25. 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 de turbulencia.

Una solución o suspensión del prepolímero en un

419469

9 OC

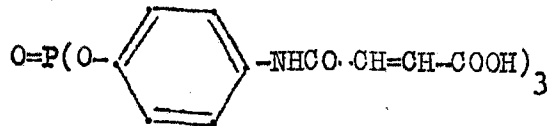


- disolvente adecuado puede servir para la preparación de laminados, con cuyo fin se impregnan con soluciones o suspensiones estructuras planas, como tejidos, esteras de fibra o vellones de fibra, y en especial esteras de fibra de vidrio o tejido de fibra de vidrio y luego se excluye el disolvente mediante una operación de secado. El endurecimiento ulterior se realiza en una prensa, preferentemente a 170-250°C y con 5 a 200 kp/cm² 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. Muy ventajoso para la preparación de laminados es la solubilidad aproximadamente elevada al doble de la tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-fosfato en dioxano, en comparación con la N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bis-maleinimida utilizada hasta el presente.

EJEMPLO 1

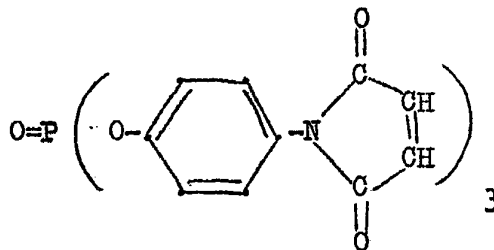
- a) En un recipiente de reacción provisto de agitador y termómetro se disponen 294 g (3,0 moles) de anhídrido de ácido maleico, disueltos en 800 cc de dioxano. A esta solución se introduce a gotas a 10 - 20°C durante 4 - 5 horas una solución de 371 g (1 mol) de tris-(4-aminofenil)-fosfato, disueltos en 2,5 litros de dioxano. Tras finalizar la adición se agita todavía durante 1-1/2 hora, luego se filtra el producto de reacción, se lava con cloroformo y se seca. Se obtiene 669 g de una substancia amarillenta con un punto de fusión de 127 - 130°C. Esta posee según datos analíticos la estructura siguiente :

419469



5. b) En un recipiente de reacción provisto de agitador y termómetro se disponen 85 g de acetato sódico y 1,1 litros de anhídrido acético y se calienta mediante un baño de aceite a 60°C. A esta solución se adicionan durante 30 minutos y en forma de porciones 954 g del tris-maleinamidoácido preparado según a), de forma que la temperatura de reacción no rebase 90°C. Tras finalizar la adición se deja enfriar a temperatura ambiente y a continuación se adiciona a gotas una mezcla de 2 litros de isopropanol y 0,7 litros de agua para separar por cristalización parcialmente el producto de reacción. La sustancia precipitada se filtra, se lava hasta quedar exenta de ácido con isopropanol y agua y se seca. Se obtienen 532 g de una sustancia con un punto de fusión de 173,5 - 177°C, que según datos analíticos es la tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-fosfato con la fórmula estructural siguiente :
- 10.
- 15.
- 20.

25.



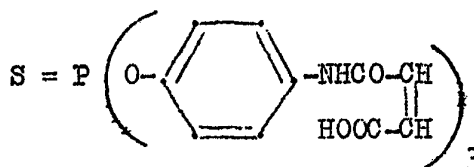


419469

EJEMPLO 2

a) En un recipiente de reacción provisto de agitador y termómetro se disponen 117,6 g (1,20 moles) de anhídrido de ácido maleico, disueltos en 500 cc de cloroformo. A esta solución se adiciona a gotas a temperatura ambiente y durante 4 horas una solución de 154,8 g (0,40 moles) de tris-(4-amino-fenil)-tiofosfato en 600 cc de dioxano. Tras finalizar la adición se agita la suspensión cristalina todavía durante 4 horas a temperatura ambiente, luego se filtra el producto de reacción sólido, se lava con cloroformo y se seca. Así se obtienen 279 g de una substancia amarillenta con el punto de fusión 153-156°C. Según datos analíticos posee la estructura :

15.



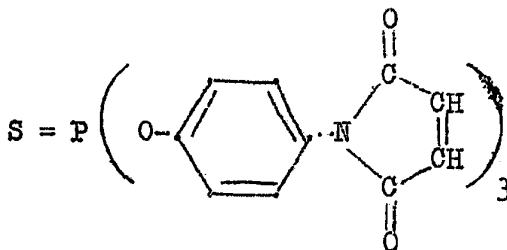
b) En un recipiente de reacción provisto de agitador y termómetro se suspenden 12 g de acetato sódico en 105 cc de anhídrido acético y se calienta a 90°C. A la solución caliente se adiciona en forma de porciones durante 15 minutos 68 g de tris-maleinamidoácido preparado según a), con lo que la temperatura se lleva a 85-95°C. Tras finalizar la adición se agita todavía durante 15 minutos a 85°C y a continuación se adiciona lentamente a la suspensión una mezcla de 50 cc de agua y 250 cc de isopropanol. Esta permanece por la noche a temperatura ambiente, se filtra a continuación, el residuo se lava a fondo con agua y luego se seca.

419469



Así se obtienen 56 g de una substancia con punto de fusión de 232-236°C, que según datos analíticos es la tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-tiofosfato de la fórmula siguiente :

5.



10. Ejemplo de aplicación I.-

69,3 g (0,13 moles) de la N,N',N"-tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-fosfato (a continuación denominada como "tris-imida I") preparada según el ejemplo 1 y

15.

31,9 g (0,085 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano se mezclan a fondo, se funden en un baño de aceite de 185°C y se desgasifica en vacío. La masa fundida se vierte en un molde de las medidas 150x150x4 mm, a continuación se endurece durante 2 horas a 160°C, durante 2 horas a 180°C y durante 2 horas a 200°C. Los datos de ensayo de

20.

las placas obtenidas se relacionan en la tabla I.

Ejemplo de comparación A.-

92,0 g (0,257 moles) de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bis-maleinimida y 48,0 g (0,128 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenilmetano se mezclan a fondo,

25.

se funden en un baño de aceite de 160°C y se desgasifica en vacío. La masa fundida se endurece para formar un cuerpo moldeado bajo las condiciones indicadas en el ejemplo de aplicación I. Los datos de ensayo se relacionan en la tabla I.

419469



TABLA I

Cuerpo moldeado según	Resistencia a la flexión según VSM+77107 (kg/mm ²)	Resistencia a la flexión con impacto según VSM 77105 (kg.cm/cm ²)	Estabilidad de la forma en caliente según ISO/R++ 75(9C)
Ejemplo de aplicación I	7.5	3.1	242
Ejemplo de comparación A	4.9	2.2	239

5.

10. + VSM = normas de la Vereins Schweizerischer Maschinen-industrieller
- ++ ISO/R = normas de la International Standards Organisation/Recommendation.

Ejemplo de comparación B.-

15. De acuerdo con la patente francesa número 1.555.564 se mezclan a fondo 19,8 g (0,10 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 72.0 g (0,20 moles) de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bis-maleinimida, se funde a 150°C y se desgasifica. La masa fundida se vierte en un molde de las medidas 150x150x4 y a continuación se endurece durante 1,5 horas a 140°C, durante 1,5 horas a 160°C, durante 1,5 horas a 180°C y durante 1,5 horas a 200°C. El cuerpo moldeado obtenido muestra una estabilidad de la forma en caliente según ISO/R 75 de 209°C.

25. Ejemplo de aplicación II.-

7,28 g (0,0119 moles) de "tris-imida I" y 2,72 g (0,0159 moles) de benciliden-n-butylamina se mezclan a fondo. La mezcla se divide en dos partes, una mitad se endurece a 135°C, la otra a 160°C.



419469

Ejemplo de aplicación III.-

8,42 g (0,0127 moles) de "tris-imida I" y 1,58 g (0,0098 moles) de benciliden-n-butilamina se mezclan a fondo. La mezcla se divide en dos partes, una parte se endurece a 135°C, la otra a 160°C.

Ejemplo de aplicación IV.-

7,76 g (0,0127 moles) de "tris-imida I" y 2,64 g (0,0091 moles) de N,N'-bis-(benciliden)hexametilenodiamina se mezclan a fondo y se endurece a 160°C.

Ejemplo de aplicación V.-

8,48 g (0,00139 moles) de "tris-imida I" y 1,52 g (0,0052 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametilenodiamina se mezclan a fondo y se endurece a 160°C.

Ejemplo de comparación C.-

Se ensaya a la gelificación o bien al endurecimiento a 5 g de "tris-imida I" en un tubo de ensayo a 135°C o bien 160°C.

Los tiempos de gelificación y endurecimiento de los ejemplos de aplicación II - V y el ejemplo de comparación C se relacionan en la tabla 2. Los tiempos se calculan desde la inmersión de la prueba en el baño caliente hasta la gelificación o endurecimiento. La tabla 2 muestra que los tiempos de gelificación y endurecimiento son mucho más cortos que en los ejemplos de aplicación II - V frente al ejemplo de comparación C, en el que solo se utilizó la tris-imida I. Sin embargo, muestra también el resultado sorprendente de que los ejemplos de aplicación III y V, en los cuales están presentes más de 2 grupos de imida por grupos de $>C=N-$ en la mezcla de reacción, todavía

419469

900



se endurecen más rápidamente que los ejemplos de aplicación II y IV (a 160°C), en los cuales la proporción de imida a grupo de >C=N- corresponde a la publicación citada.

TABLA 2

Ejemplo	Proporción de grupo de imida a grupo >C=N-		La mezcla está, después del tiempo de reacción indicado en minutos a			
			135°C		160°C	
			gelificada dura		gelificada dura	
5. Ejemplo de aplicación II	2	1	19	43	9	14
10. Ejemplo de aplicación III	4	1	16	41	8	14
Ejemplo de aplicación IV	2	1	-	-	7	9
15. Ejemplo de aplicación V	4	1	-	-	6	9
Ejemplo de comparación C		-	no fundida		38+)	>38+)

+) - el punto de fusión de la tris-imida asciende a 173,5-177°C; el tiempo de gelificación debe determinarse por consiguiente a temperatura de baño de 180°C.

Ejemplo de aplicación VI.-

Se mezclan bien 72,6 g (0,119 moles) de tris-imida I y 37,4 g (0,089 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina, se funde a 160°C en un matraz redondo y se desgasifica. La masa fundida clara se cuela y endurece como en el ejemplo de aplicación I. El cuerpo moldeado obtenido muestra las propiedades siguientes:



419469

- Resistencia a la flexión (según VSM 77103) 9,6 kg/mm²
- Resistencia a la flexión por impacto (según VSM 77105) 8,3 kg cm/cm²
- 5. Estabilidad de la forma en caliente (según ISO/R 75) 241° C

Ejemplo de aplicación VII.--

10. Se mezclan bien 81,2 g (0,132 moles) de tris-imida I y 31,2 g (0,10 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-xilienodiamina, se funde a 150°C en un matraz redondo y se desgasifica. La masa fundida clara se cuela y endurece como en el ejemplo de aplicación I. El cuerpo moldeado obtenido muestra las propiedades siguientes :

- Resistencia a la flexión (VSM 77103) 10,1 kg/mm²
- Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) 6,0 kg cm/cm²
- 15. Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R75) 267°C

Ejemplo de aplicación VIII.--

20. 80,8 g (0,132 moles) de tris-imida I y 29,2 g (0,10 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametilendiamina se disuelven en 30 cc de dioxano caliente. El disolvente se extrae de nuevo en vacío a 150°C, hasta que se origina una masa fundida clara, exenta de burbujas. Esta se cuela y endurece como en el ejemplo de aplicación I. El cuerpo moldeado así obtenido muestra las propiedades siguientes:

- 25. Resistencia a la flexión (VSM 77103) 10,1 kg/mm²
- Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) 6,7 kg cm/cm²
- Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) 245°C.

Ejemplo de aplicación IX.--



419469

81,5 g (0,133 moles) de tris-imida I 28,4 g (0,10 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilendiamina se mezclan como en el ejemplo de aplicación VIII, se funde y se desgasifica, la masa fundida clara se cuele y endurece como en

5. el ejemplo de aplicación I. El cuerpo de ensayo así obtenido muestra las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77103)	9,8 kg/mm ²
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	7,4 kg cm/cm ²

10. Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) 247°C.

Ejemplo de aplicación X.-

Se mezclan bien 6,9 g de la N,N',N''-tris-maleinimida de tris-(4-aminofenil)-tiofosfato (a continuación designada como "Tris-imida II") preparada según el ejemplo 2

15. y 3,1 g de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenilmetano, se endurece en un cuadro rectangular de un milímetro de espesor de politetrafluoroetileno ("Teflon") entre dos capas de Teflon de un milímetro de espesor en una prensa a 180°C y presión ligera, no superior a 5 atmósferas, durante 15 minutos para formar un cuerpo moldeado de 1 mm de espesor, que

20. se endurece durante 24 horas ulteriores a 200°C, y cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

Ejemplo de aplicación XI.-

7,45 g de tris-imida II y 2,55 g de N,N'-bis-(benciliden)-m-fenilenodiamina se endurecen para formar un cuerpo moldeado como en el ejemplo X, las propiedades del cual se indican en las tablas 3 y 4.

25.

Ejemplo de aplicación XII.-

6,6 g de tris-imida II y 3,4 g de N,N'-bis-(ben-



419469

ciliden)-4,4'-diaminodifenil-sulfona se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

Ejemplo de aplicación XIII.-

5. 7,75 g de tris-imida I y 2,25 g de N,N'-bis-(benciliden)-etilenodiamina se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

Ejemplo de aplicación XIV.-

10. 6,50 g de tris-imida I y 3,50 g de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenil-sulfona se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

Ejemplo de aplicación XV.-

15. 6,50 g de tris-imida I y 3,50 g de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilmetano se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

Ejemplo de aplicación XVI.-

20. Como en el ejemplo XV se prepara una mezcla, a la que sin embargo se le adiciona todavía 0,1 g de perbenzoato tercibutílico. Se endurece como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en las tablas 3 y 4.

25. Ejemplo de aplicación XVII.-

- 8,12 g de tris-imida I y 3,76 g de éter N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenílico se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

419469



Ejemplo de aplicación XVIII.-

8,12 g de tris-imida I y 2,84 g de tereftal-diamino se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

5. Ejemplo de aplicación XIX.-

8,12 g de tris-imida I y 3,54 g de N,N'-bis-(furfuriliden)-4,4'-diaminodifenilmetano se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

10. Ejemplo de aplicación XX.-

8,12 g de tris-imida I y 2,76 g de N,N'-bis-(ciclohexiliden)-hexametilendiamina se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

15. Ejemplo de aplicación XXI.-

6,11 g de tris-imida I y 1,90 g de isopropiliden-n-butilamina se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

20. Ejemplo de aplicación XXII.-

8,12 g de tris-imida I y 2,44 g de tereftalilidendi-(n-butilamina) se endurecen como en el ejemplo X para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

25.

Los cuerpos moldeados preparados según los ejemplos X - XXII se sometieron a una prueba termomecánica y termogravimétrica. El ensayo termomecánico se realizó con el dispositivo "T MS-1" de la firma Perkin-Elmer a una progresión de calentamiento de 10°C/minuto. El análisis termo-

419469⁹⁰



- gravimétrico se realizó en aire seco, con el dispositivo "Recording Vacuum Thermoanalyzer TA-1" de la firma Mettler, con una pesada de 50 mg y una progresión de calentamiento de 2°C/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 investigatorio están reseñados en las tablas 3 y 4.

TABLA 3 : Análisis termomecánico

Cuerpo moldeado según	Inicio del reblandecimiento °C
Ejemplo de aplicación X	250
20. " XI	331
" XII	278
" XIII	273
" XIV	301
" XV	334
25. " XVI	343

La tabla 3 muestra los puntos de reblandecimiento extraordinariamente elevados, que se encuentran parcialmente por encima de 300°C, de los cuerpos moldeados preparados según la invención.



419469

TABLA 4

Análisis termogravimétrico

Ej. de aplicación	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		
5.	X	100	360	-	570	750	1,3	8,6	-	48,9	41,2	340
	XI	100	364	-	574	740	1,7	13,2	-	37,5	47,6	333
	XII	120	344	492	-	712	1,4	14,4	48,2	-	36,0	320
	XIII	100	320	467	745	884	2,3	10,8	38,1	41,3	7,6	290
10.	XIV	110	332	515	710	-	2,0	12,3	50,6	35,1	-	312
	XV	90	365	447	720	-	1,0	22,7	41,9	34,4	-	330
	XVI	80	358	495	728	-	1,6	10,2	48,2	40,0	-	322
	XVII	110	350	442	625	750	0,6	9,6	13,8	18,3	57,7	315
	XVIII	90	356	500	-	745	1,2	6,4	45,2	-	47,2	345
15.	XIX	75	361	442	560	752	2,5	8,9	10,2	27,2	51,2	345
	XX	140	326	420	557	738	2,2	13,5	14,9	20,9	48,5	304
	XXI	120	315	445	-	736	0,9	17,0	30,0	-	52,1	282
	XXII	110	360	546	648	729	1,8	11,4	43,1	21,9	21,0	333

20. La Tabla 4 muestra, que los cuerpos moldeados, con excepción del Ejemplo XIII y del propio Ejemplo XXI inician la descomposición en el acceso de aire por encima de 300°C, donde las fracciones, cuya velocidad máxima de descomposición se encuentra entre 320° y 360°C, muestran

25. una proporción ponderal de menos del 25%

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



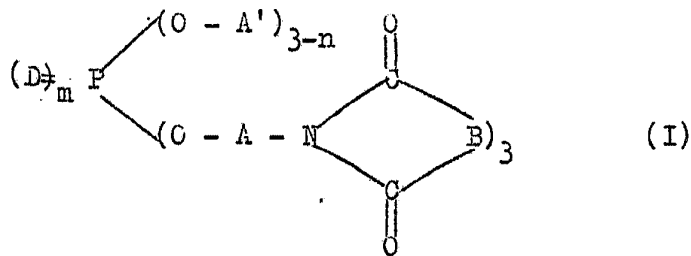
nº 14887/72 del 10 de octubre de 1972 y nº 12124/73 del 23 de agosto de 1973.

1. Procedimiento para la preparación de nuevas bis-imidas y tris-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados, caracterizado porque se hace reaccionar entre sí, a temperatura entre 100 y 280°C, y eventualmente en presencia de un catalizador de endurecimiento:

5.

a) bis-imidas y/o tris-imidas de la fórmula general

10.



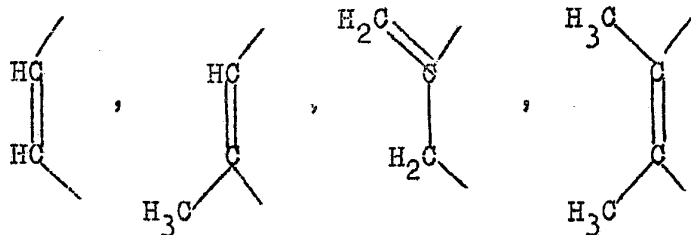
en la que

15.

A y A' significan radicales aromáticos eventualmente sustituidos o interrumpidos mediante un átomo de oxígeno, un grupo de alquileo o de sulfonilo,

20.

B significa uno de los radicales de las fórmulas



25.

D significa un átomo de oxígeno o de azufre,

m significa el número 1 ó 0 y

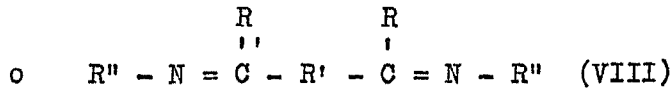
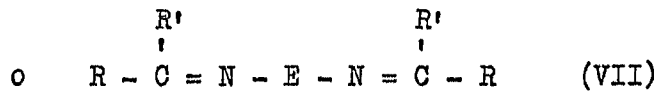
Handwritten signature or initials.



n significa el número 2 ó 3,
con b) azometinas de las fórmulas general



5.



en las que

10.

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,

15.

un radical aromático con 6 - 12 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático,

20.

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

25.

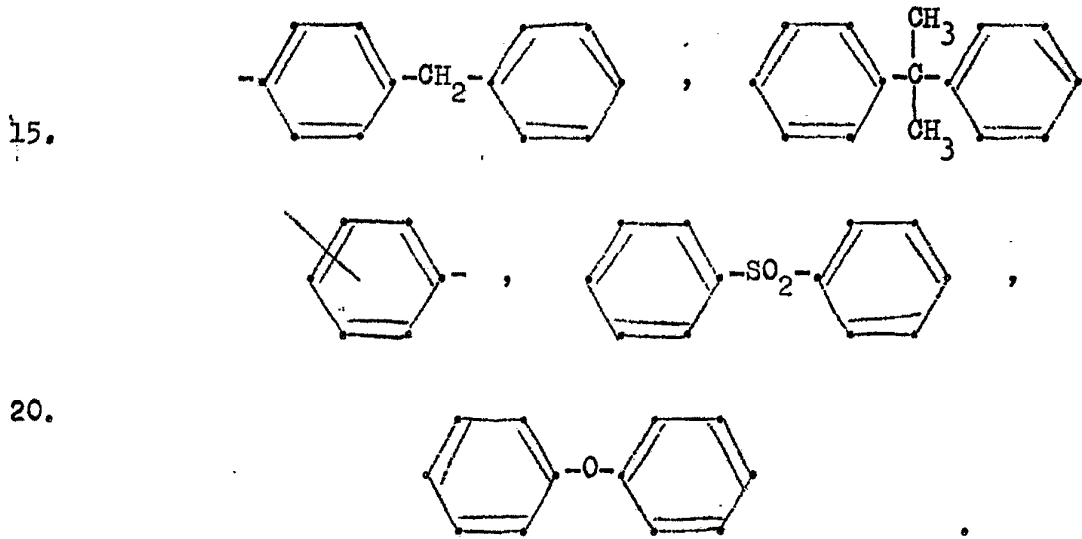
E significa un radical orgánico bivalente con por lo menos 2 y a lo sumo 30 átomos de carbono.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1



caracterizado porque preferentemente se utilizan en la reacción composiciones de:

- 5. a) tris-imidas de la fórmula I, en la que A y A' significan radicales aromáticos iguales o diferentes con 6 a 12 átomos de carbono, B significa el radical de vinileno, D, significa un átomo de oxígeno o de azufre, m es igual a 1 y n es igual a 3, y
- 10. b) azometinas de las fórmulas VI y VII, en las que R significa un átomo de hidrógeno, R' y R'' significan cada uno, un radical de fenilo y E significa un radical de las fórmulas



- 25. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de composiciones, en las que la proporción molar de imidas de la fórmula I a las azometinas de la fórmula VI es de 1:1,5 a 3:1,5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1,

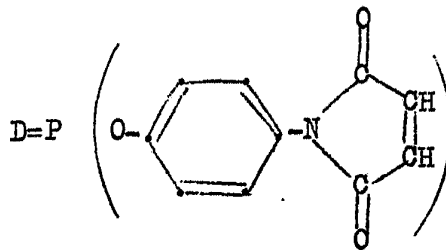
415469
419469



caracterizado porque alternativamente se parte de composiciones, en las que la proporción molar de imidas de la fórmula I a las azometinas de fórmula VII y/o VIII es de 1,3 : 1 a 4 : 1.

- 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, particularmente en calidad de tris-imidas de la fórmula I se utiliza una tris-maleinimida de la fórmula

10.



- 15. 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque particularmente en calidad de azometina se utiliza N,N'-bis-(benciliden)-hexametilendiamina, benciliden-n-butilamina o N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminofenilmetano.

- 20. 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque también particularmente en calidad de azometina se utiliza N,N'-bis-(benciliden)-1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina o N,N'-bis-(benciliden)-p-xililendiamina.

- 25. 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de catalizador de endurecimiento se utiliza perbenzoato terciobutílico.

419469

- 36 -

9 OCT. 1973



419469

9. Procedimiento para la preparación de nuevas bis-imidas y tris-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Octubre de 1973

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA