



Cl. C 0 8 6

419470

419470

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas mezclas de al-  
macenamiento estable y termoendurecibles a base de poliimi-  
das de ácidos dicarboxílicos determinados, poliaminas y azo  
metinas, así como a un procedimiento para la preparación de  
5. cuerpos moldeados a partir de estas nuevas mezclas.

En la patente estadounidense 2.818,405 se descri-  
be la preparación de elastómeros a base de bis-maleinimidas  
y determinadas aminas de cadena larga con un peso molecular  
entre 750 y 1.200. Sin embargo, estas mezclas endurecibles  
10. son menos apropiadas por ejemplo para la preparación de ma-

419470



sas de prensa o laminados; además no es especialmente buena la estabilidad en caliente de las materias moldeadas con ellas preparadas.

- En la patente francesa 1.555.564 se describe además la preparación de productos a partir de N,N'-bis-imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados determinados y diaminas primarias. Sin embargo las propiedades indicadas de estos productos, por ejemplo la resistencia a la flexión, se alcanza después de 15-20 horas de endurecimiento a 200-230°C. Estos tiempos de endurecimiento largos se pueden acortar mediante aplicación de presión, pero entonces se debe realizar el endurecimiento a una presión de hasta 100 kp/cm<sup>2</sup>. Por el contrario, las materias moldeadas según la invención se preparan tras tiempos de endurecimiento esencialmente más cortos y sin aplicación de presión. Como otra ventaja poseen una estabilidad de forma en caliente claramente superior, sin ser por ello quebradizas. Las propiedades mecánicas de las materias moldeadas obtenidas a partir de las mezclas según la invención son mejores que las de las materias moldeadas obtenidas según la patente francesa. Para una aplicabilidad lo más amplia posible es cara una materia moldeada macromolecular, aunque esta muestre una combinación de múltiples propiedades ventajosas y variadas. Por ejemplo, una materia moldeada macromolecular con estabilidad en caliente muy elevada no es utilizable con frecuencia para una aplicación técnica, ya que ésta solo puede elaborarse con dificultades para llegar a productos técnicos, o ya que ésta posee otras propiedades desventajosas, como por ejemplo fragilidad.



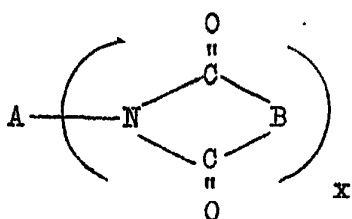
# 419470

En "Tetrahedron" 27. páginas 2203 y siguientes, se describe la adición de dos moléculas de una maleinimida N-sustituida a una azometina. Pero esta reacción es poco aventajada, como lo demuestran los escasos rendimientos, de 40% solamente por término medio. Dicha adición presenta además el inconveniente de que se desarrolla relativamente con mucha lentitud. Según la publicación citada antes, a partir, por ejemplo, de una mezcla constituida por N-fenil-maleinimida y N,N-dimetilbenciliden-metilamina, al cabo de 10 horas de calentamiento a 135°C se obtiene únicamente el 32% del aducto que cabía esperar en teoría.

Ahora se ha descubierto que pueden hacerse reaccionar rápidamente, en forma prácticamente cuantitativa, mezclas de una poliamina y poli-imida en exceso con la azometina. Sorprendentemente se obtiene con ello sin aplicación de presión y tiempos de endurecimiento muy largos y sin otras dificultades de aplicación, materias moldeadas con propiedades valiosas y ventajosas, en comparación con las materias moldeadas preparadas según la patente francesa núm. 1.555.564 a partir de bis-imida y diamina diprimarias.

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

- 25. a) poli-imidas de ácidos di-carboxílicos insaturados determinados, de la fórmula general I



419470

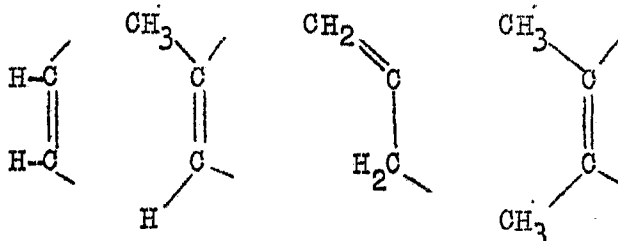
90



en la que

A significa un radical orgánico x-valente con por lo menos 2 y a lo sumo 30 átomos de carbono,

5. B representa un radical de las fórmulas



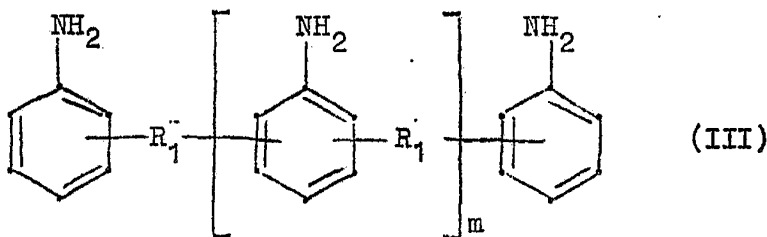
10.

x significa el número 2 ó 3,

b) poliaminas de la fórmula II o III

D-(NH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> (II)

15.



en donde en la fórmula II

20.

el radical D significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono, e

y representa un número entero de valor 2 a 4,

y en donde en la fórmula III

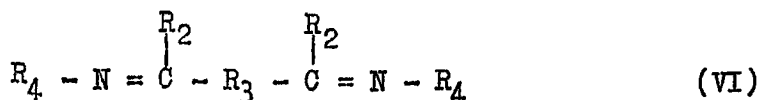
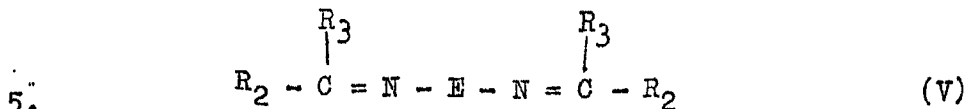
25.

los radicales R<sub>1</sub> significa, cada uno, un radical de hidrocarburo bivalente de un aldehído o cetona con 1 a 8 átomos de carbono, obtenido mediante separación del átomo de oxígeno,

m representa un número de valor 0,1 a 2,

c) azometinas de las fórmulas generales IV, V ó VI

419470



en las que

10.  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical de hidrocarburo cicloalifático o cicloalifático-alifático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aromático con 6-12 átomos de carbono,

15. un radical de hidrocarburo aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico alifático;

20.  $R_3$  y  $R_4$  tienen, con excepción del significado de átomo de hidrógeno, la misma significación que  $R_2$ , si bien  $R_3$  junto con  $R_2$  y con inclusión del átomo de carbono que lleva ambos sustituyentes puede significar también un sistema de anillo cicloalifático;

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

y eventualmente

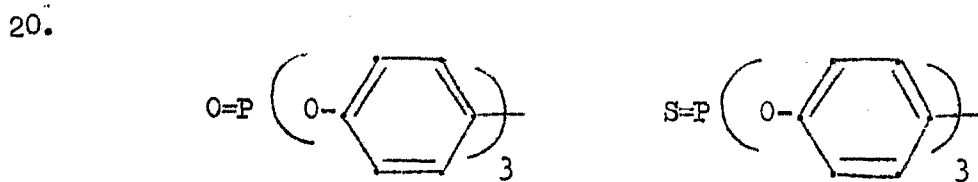
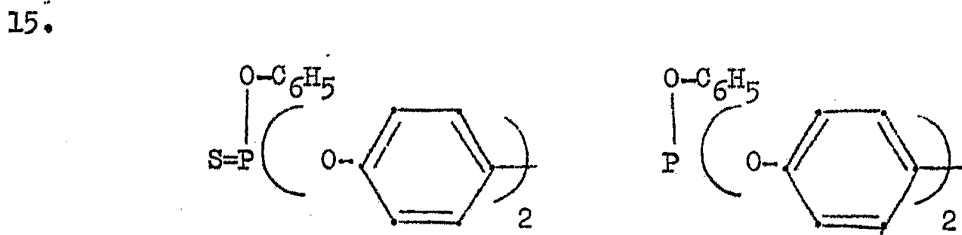
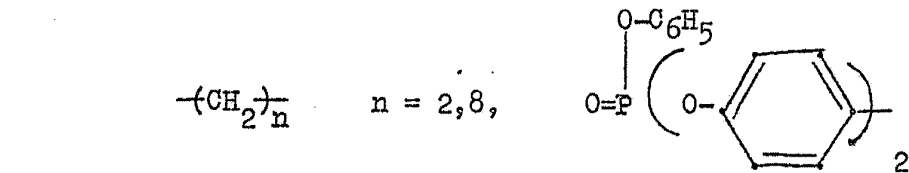
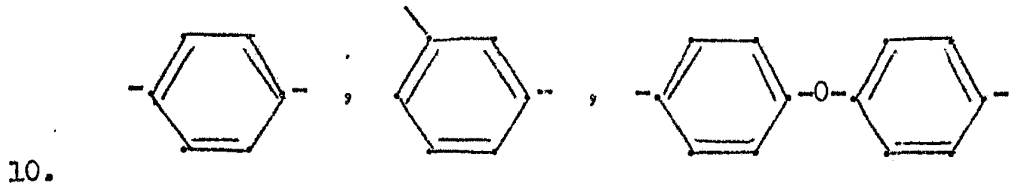
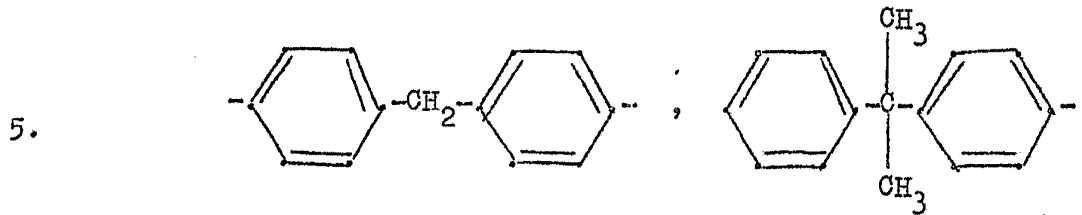
d) un catalizador del endurecimiento.

De preferencia las mezclas conformes a este invento contienen :

419470



a) poli-imidas de la fórmula I, en las que A significa un radical de las fórmulas



25. y B significa el radical vinilénico;

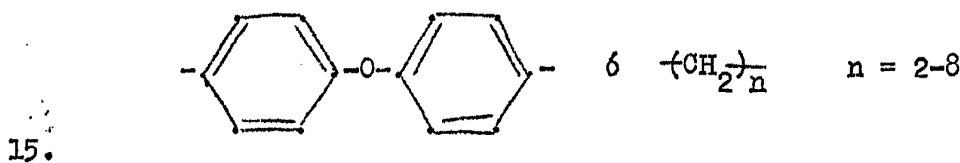
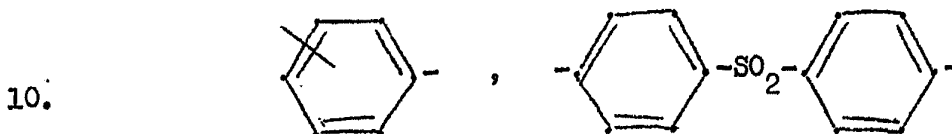
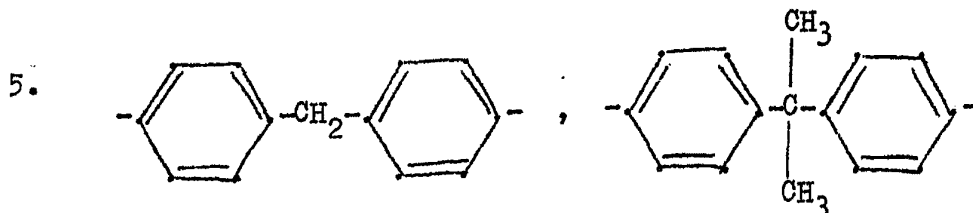
b) poliaminas di- o tri-primarias de la fórmula II, en la que D significa un radical orgánico con 2 a 40 átomos de carbono; y

c) azometinas de las fórmulas IV o V en las que R<sub>2</sub> signi



# 419470

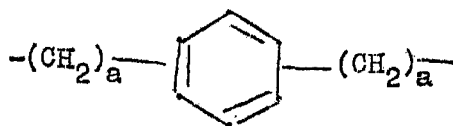
fica un átomo de hidrógeno, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significa, cada uno, un radical fenílico y E significa un radical de las fórmulas



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

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

419470



5. donde

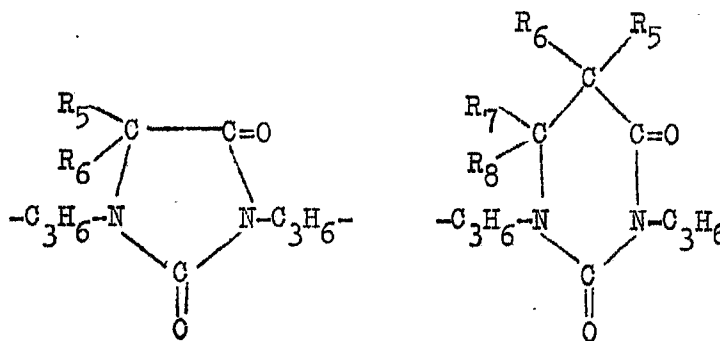
a representa un número entero por valor de 1 a 3.

El símbolo A puede abarcar también varios radicales fenilénicos o ciclohexilénicos que estén unidos directamente o por medio de un enlace simple de valencia, o por un átomo o un grupo inerte (como, por ejemplo, átomos de oxígeno o azufre o grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono) o por medio de los grupos siguientes:  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NR}-$  (R = alquilo),  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $\text{CONH-A-HNCO}-$ ,  $\text{O}=\text{P}(\text{O})_3$  y  $\text{S}=\text{F}(\text{O})_3$ .

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

El símbolo A puede denotar también la agrupación

20.



25. donde

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  significan átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono;

$R_5$  y  $R_6$  junto con el átomo de carbono en posición 5,

419470 90



pueden formar también un anillo alifático pentagonal o hexagonal.

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

5. la bis-maleinimida de N,N'-etileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-hexametileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-m-fenileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-p-fenileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano,
10. la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetano,  
la bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-difenilico,  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilsulfona,  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-d ciclohexilmetano,
15. la bis-maleinimida de N,N'-alfa,alfa-4,4'-dimetilciclohexano,  
la bis-maleinimida de N,N'-m-xilileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-p-xilileno,  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difencilciclohexano,
20. la bis-citraconimida de N,N'-m-fenileno,  
la bis-citraconimida de N,N'-4,4'-difencilmetano,  
la bis-maleinimida de N,N'-4,4'-2,2 -difencilpropano,  
la bis-maleinimida de N,N'-gamma,gamma'-1,3-dipropileno-5,5-dimetil-hidantoina,
25. la bis-taconomida de N,N'-4,4'-difencilmetano,  
la imida de ácido N,N'-p-fenilen-bis-itacónico,  
la bis-dimetilmaleinimida de N,N'-4,4'-difencilmetano,  
la bis-dimetilmaleinimida de N,N'-4,4'-2,2-difencilpropano,

419470



- la bis-metilmaleinimida de N,N'-hexametileno,  
la bis-dimetilmaleinimida de éter N,N'-4,4'-difenílico,  
la bis-dimetilen-maleinimida de N,N'-4,4'-difenil sulfona,
5. la N,N'-bis-maleinimida de 4,4'-diamino-trifenilfosfato,
- la N,N'-bis-maleinimida de 4,4'-diamino-trifenilfosfato,
- la N,N'-bis-maleinimida de 4,4'-diamino-trifeniltiofosfato,
10. la N,N',N''-trismaleinimida de tris-(4-aminofenil)fosfato,
- la N,N',N''-trismaleinimida de tris-(4-aminofenil)fosfito, y
15. la N,N',N''-trismaleinimida de tris-(4-aminofenil)tiofosfato,

También se pueden utilizar mezclas de dos o varias de estas poli-imidas.

20. Las poliaminas de las fórmulas II y III son compuestos conocidos.

Si la poliamina de la fórmula II es diprimaria, D tiene en la fórmula II, la misma significación que A en la fórmula I y x significa 2.

25. Como ejemplos de diaminas de la fórmula II se citan: 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 1,4-diamino-ciclohexano, m-fenilenediamina, p-fenilenediamina, 4,4'-diamino-difenilmetano, bis-(4-aminofenil)-2,2-propano, éter 4,4'-diamino-difenílico, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 1,5-diaminonaftalina, m-xililenediamina, p-xililenediamina, etilenediamina,

419470

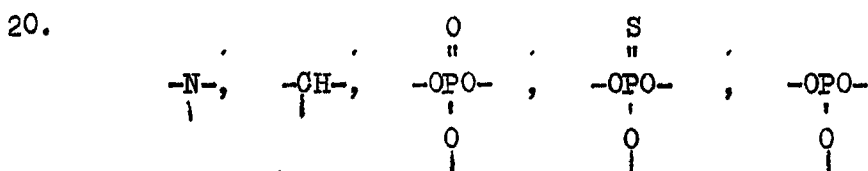
\$ 00



hexametilendiamina, bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoína, fosfato 4,4'-diaminotrifenílico.

- 5. Es ventajosa la utilización de m-fenilenodiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, éter 4,4'-diamino-difenílico, hexametilendiamina, fosfato 4,4'-diamino-trifenílico, tiofosfato 4,4'-diamino-trifenílico, fosfito 4,4'-diamino-trifenílico.

- 10. Entre las poliaminas de la fórmula II diferentes de las poliaminas diprimarias de la fórmula II se utiliza de preferencia aquellas que muestran menos de 40 átomos de carbono y poseen 3 ó 4 grupos NH<sub>2</sub>- en cada molécula. Los grupos NH<sub>2</sub>- pueden estar substituidos en un anillo bencénico, naftalínico, piridínico o triacínico substituido eventualmente mediante grupos de metilo. También pueden estar substituidos en varios anillos bencénicos, que se enlazan entre sí mediante un enlace de valencia simple, un átomo o un grupo inerte, que ya se citó bajo las poliaminas diprimarias de la fórmula II, o también mediante uno de los grupos siguientes



- 25. Como ejemplos de tales poliaminas pueden citarse las siguientes: 1,2,4-triaminobenceno, 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-triaminodipiridina, éter 2,4,4'-triaminodifenílico, 2,4,4'-triaminodifenilmetano, 2,4,4'-triaminodifenilsulfona, 2,4,4'-triaminobenzofenona, 2,4,4'-triamino-3-metil-

419470 900



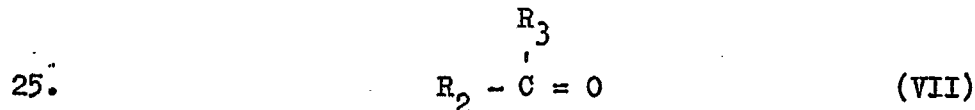
5. -difenil-metano, N,N,N-tri(4-aminofenil)-amina, tri-(4-aminofenil)-metano, fosfato tri-(4-aminofenilico), fosfito tri-(4-aminofenilico), tiofosfato tri-(4-aminofenilico, 3,5,4'-triaminobenzanilida, melamina, 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona, 1,2,4,5-tetraaminobenceno, 2,3,6,7-tetraaminonaftalina, 3,3'-diaminobencidina, éter 3,3',4,4'-tetraaminofenilico, 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano, 3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona, 3,5-bis-(3,4'-diaminodifenil)-piridina.

10. Es ventajosa la utilización de fosfato tri-(4-aminofenilico), fosfito tri-(4-aminofenilico) y tiofosfato tri-(4-aminofenilico) o una mezcla de estos.

15. Las poliaminas de la fórmula III son asimismo compuestos conocidos y pueden obtenerse según el procedimiento descrito en las patentes francesas 1.430.977 y 1.481.932 mediante reacción de aminas aromáticas primarias con aldehidos y cetonas.

20. En calidad de aldehidos y cetonas se utilizan además, por ejemplo, formaldehido, acetaldehido, benzaldehido, aldehido enántico, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y acetofenona.

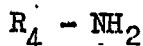
Las azometinas de las fórmulas IV y V constituyen una clase conocida de compuestos y se obtienen haciendo reaccionar aldehidos o cetonas de la fórmula



donde

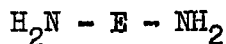
$R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que en las fórmulas IV y V con monoaminas de la fórmula

419470



(VIII)

o diaminas de la fórmula



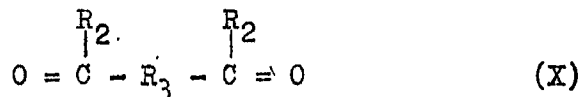
(IX)

donde

5.  $R_4$  y E tienen el mismo significado que en las fórmulas IV y V,

en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

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



donde

15.  $R_2$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que en la fórmula VI,

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

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

25. En las azometinas de las fórmulas IV, V y VI los radicales  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , siempre que signifiquen un radical alifático o aralifático, pueden contener en la cadena hidrocarbúrica también las agrupaciones -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CONH- o -COO. Siempre que los radicales  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  denoten radicales alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáti-

419470



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

En calidad de compuestos carbonílicos de las fórmulas VII y VIII para la preparación de las azometinas de las fórmulas IV, V ó VI cabe señalar especialmente:

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

En calidad de monoaminas de la fórmula VIII para la preparación de las azometinas de la fórmula V ó VII, ca-

419470<sup>9 OCT</sup>



be 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.

5. En calidad de diaminas de la fórmula IX para la preparación de la azometina de la fórmula V, cabe citar en particular: la etilendiamina, la 1,6-hexametilendiamina, el 3,3,5-trimetil-1,6-diaminohexano, la isoforondiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, el éster 4,4'-diaminodifenílico, la 4,4'-diaminodifenilsulfona, el 4,4'-diaminodiclohexilmetano, la m-xililendiamina, la p-xililendiamina, el 4,4'-diamino-1,1'-difenilpropano y la bis-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetilhidantoina.
- 10.
- 15.

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

20.

La proporción de mezcla entre la poli-imida de la fórmula I, las poliaminas de la fórmula II ó III y las azometinas de las fórmulas IV, V y VI puede variar en una amplia zona. La proporción de estos tres componentes se elige, de forma que en la mezcla de reacción están contenidos por 1 equivalente de grupo imídico, 0,1 a 0,85 equivalentes de grupos amínico primario y 0,45 a 0,08 equivalentes de grupo  $>C=N$ , en donde la suma de los equivalentes de grupo amínico primario y grupo  $>C=N$  asciende a 0,33-

25.

419470

9 OCT. 1973



0,1 equivalentes, de preferencia 0,1 equivalente, por 1 equivalente de grupo amídico.

La mezcla endurecible puede constar de varias poli-imidas, poli-aminas y azometinas diferentes.

5. 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.
- 10.

- 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 substancias que no reaccionen con estos materiales de partida y que en caso deseado los disuelvan suficientemente. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetilformamida, la tetrametilurea, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona, el dicloroetileno, el tetracloroetileno, el tetracloroetano, el tetrabromoetano, el clorobenceno, el diclorobenceno, el bromobenceno, la ciclohexanona, el dioxano o los hidrocarburos aromáticos alquilados.
- 15.
- 20.
- 25.

Además es posible preparar primero un prepolímero

419470

90



a partir de imida y amina o imida y azometina, al calentar transitoriamente a 50-140°C los materiales de partida mezclados en forma homogénea, de modo que se origine un producto todavía fundible, bastante soluble, que posteriormente

5. se puede elaborar y endurecer con los terceros componentes de reacción que todavía faltan, para constituir una mezcla de reacción homogénea o una solución de la reacción homogénea.

- Para muchas aplicaciones técnicas es ventajosa la
10. 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
  15. peróxido de butilo terciario-cumilo o el perbenzoato de butilo terciario, en concentración de 0,01 a 5% y preferentemente de 0,25 a 0,5%, respecto al peso total de la mezcla endurecible. Pero también pueden utilizarse otros aceleradores del endurecimiento o aditivos no peroxídicos que influyan favorablemente en el endurecimiento.
  - 20.

- 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
25. formulación ajustada según el caso a la finalidad especial de uso, en estado relleno o sin relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como barnices, masas para prensa, polvos de sinterización, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada,

419470



resinas de impregnación, aglomerantes y resinas de laminación.

- Objeto de este invento es por lo tanto también un procedimiento para la preparación de productos sintéticos reticulados, insolubles o infusibles, caracterizado por
5. hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 280°C, poli-imidas de determinados ácidos dicarboxílicos insaturados de la fórmula I, poliaminas de las fórmulas II y/o III y azometinas de las fórmulas IV, V o VI, eventualmente
10. en presencia de un catalizador del endurecimiento.

- La preparación según este invento de los productos reticulados infusibles se efectúa por lo general con moldeado simultáneo en cuerpos de colada, estructuras superficiales, laminados y adherencias. Para ello pueden añadirse
15. a las masas endurecibles los aditivos usuales en la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como cargas de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, desmoldeadores, materias ignífugas, etc. En calidad de materias de relleno pueden emplearse, por ejemplo, fibras de vidrio, mica, cuarzo en polvo, caolín, dióxido de silicio
20. coloidal o polvo metálico; y para desmoldeador puede servir, por ejemplo, el estearato de calcio. El moldeado puede realizarse mediante breve y rápido calentamiento, de preferencia a 170-250°C, con presión de 1 a 200 kp/cm<sup>2</sup>. Los cuerpos moldeados que así se originan tienen ya suficiente resistencia mecánica para que puedan ser endurecidos por completo fuera de la prensa, en una estufa a 200-280°C.
- 25.

Si de las mezclas endurecibles se prepara primeramente un prepolímero, éste puede emplearse, molido en

419470



polvo fino, para agente protector de superficies, por el procedimiento de sinterización en turbulencia.

Una solución o suspensión del prepolímero en un disolvente adecuado puede servir para la preparación de lami-

- 5. nados, 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
- 10. se realiza en una prensa, preferentemente a 170-250°C y con 5 a 200 kp/cm<sup>2</sup> de presión. También es posible endurecer sólo preliminarmente los laminados en la prensa y acabar de endurecer los productos así obtenidos, en una estufa a 200-280°C hasta que se alcancen las propiedades óptimas de uso.

15.

EJEMPLO 1

- 20. Se mezclaron bien 71,6 g (0,20 moles) de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetan-bis-melainimida, (en los ejemplos siguientes designadas por brevedad como "bis-imida I"), 9,9 g (0,026 moles de fosfato tri-(4-aminofenílico) y 23,5 g (0,08 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametilenodiamina, se fundió en un baño de aceite de 160°C y se desgasificó en vacío a 15 Torr. La masa fundida clara se coló en un molde que medía 150x150x4 mm y se endureció durante 2 horas a 160°, 2 horas a 180° o 2 horas a 200°C. Las propiedades del cuerpo endurecido se relacionan en las tablas 1 y 2.
- 25.

EJEMPLO 2

Se mezclaron bien 143,6 g (0,234 moles) de N,N',N"-tris-maleinimida de tri-(4-aminofenil)-fosfato (en los ejemplos siguientes designada por brevedad como "bis-imida II"),

419470



- 9,3 g (0,047 moles) de 4,4'-diamino-difenilmetano y 57,1 g (0,152 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilenodiamina, se fundió en un baño de aceite de 180° C y se desgasificó en vacío a 15 Torr. La masa fundida clara se endureció en un
5. molde de igual clase que en el ejemplo 1 a 180°C y 200°C durante 3 horas, cada vez. Las propiedades del cuerpo endurecido se relacionan en las tablas 1 y 2.

EJEMPLO 3

- Se mezclaron bien 73,0g(0,204 moles) de "bis-imida I" 8,1 g (0,041 moles) de 4,4-diaminodifenilmetano y 23,9 g (0,082 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametilenodiamina, se fundió en un baño de aceite de 160°C y se desgasificó en vacío a 15 Torr. La masa fundida clara se transformó como en el ejemplo 1, en un cuerpo moldeado endurecido, cuyas propiedades se relacionan en las tablas 1 y 2.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4

- Se mezclaron bien 60,7 g (0,169 moles) de "bis-imida I", 13,6 g (0,069 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 20,7 g (0,051 moles) de éter 1,6-di-(gamma-aminopropílico) de N,N'-bis-(benciliden)-hexandiol, se fundió a 160°C en un matraz redondo y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado obtenido se relacionan en la tabla 1.
- 20.

25.

EJEMPLO 5

Se mezclaron bien en un matraz redonde 63,6 g (0,178 moles) de "bis-imida I", 14,1 g (0,071 moles) de 4,4'-diamino-difenilmetano y 22,3 g (0,053 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetil-

419470



hidantoína, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado obtenido se relacionan en la tabla 1.

5.

EJEMPLO 6

Se mezclaron bien en un matraz redondo 65,2 g (0,20 moles) de bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-diaminodifenílico, 14,35 g (0,073 moles) de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetano y 20,45 g (0,055 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-

10.

diaminodifenilmetano, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado obtenido se relacionan en la tabla 1.

EJEMPLO 7

15.

Se mezclaron bien en un matraz redondo 70,5 g (0,197 moles) de "bis-imida I", 15,6 g (0,079 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 13,9 g (0,059 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-etilendiamina, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como

20.

en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo de ensayo obtenido se relacionan en la tabla 1.

EJEMPLO 8

25.

Se mezclaron bien en un matraz redondo 65,1 g (0,182 moles) de "bis-imida I", 14,4 g (0,073 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 20,5 g (0,055 moles) de éter N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenílico, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado obtenido se relacionan en la tabla 1.

419470



EJEMPLO 9

5. Se mezclaron bien en un matraz redondo 62,8 g (0,175 moles) de "bis-imida I", 13,9 g (0,07 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 23,3 g (0,0525 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo de ensayo obtenido se indican en la tabla 1.

10.

EJEMPLO 10

15. Se mezclaron bien en un matraz redondo 71,4 g (0,116 moles) de "bis-imida II", 8,7 g (0,023 moles) de tri-(4-amino-fenil)-fosfato y 19,9 g (0,070 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilendiamina, se fundió a 160°C y se desgasificó. La masa fundida clara se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

EJEMPLO 11

20. Se mezclaron 75,0 g (0,21 moles) de "bis-imida I", 16,6 g (0,084 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 18,4 g (0,063 moles) de N,N'-bis-(benciliden)hexametilendiamina, se fundió a 180°C, se desgasificó y se coló y endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayo del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

25.

EJEMPLO 12

Se mezclaron bien en un matraz redondo 215 g (0,60 moles) de "bis-imida I", 47,0 g (0,235 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 67,5 g (0,18 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano, se fundió a 160°C

419470



y se desgasificó. La masa fundida clara se coló en moldes que medían 150 x 150 x 4 mm y 150 x 150 x 2 mm y se endureció como en el ejemplo 1. Los datos de los ensayos de los cuerpos moldeados se indican en la tabla 1.

5.

EJEMPLO 13

Se mezclaron como en el ejemplo 1, 69,5 g (0,194 moles) de "bis-imida I", 18,7 g (0,05 moles) de tri-(4-aminofenil)-fosfato y 21,8 g (0,075 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano, se fundió, desgasificó, coló y endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

10.

EJEMPLO 14

Se mezclaron como en el ejemplo 1, 66,7 g (0,186 moles) de "bis-imida I", 14,7 g (0,074 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 8,2 g (0,028 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano, se fundió, desgasificó, coló y endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

15.

EJEMPLO 15

Se mezclaron como en el ejemplo 1, 66,7 g (0,186 moles) de "bis-imida I", 7,35 g (0,037 moles) de diaminodifenilmetano, 7,35 g (0,037 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico, 8,2 g (0,028 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-hexametildiamina y 10,45 g (0,028 moles) de N,N'-benciliden-diaminodifenilmetano, se fundió, desgasificó, coló y endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

20.

25.

EJEMPLO 16

Se mezclaron como en el ejemplo 1, 74,2 g (0,208

419470



moles) de "bis-imida I", 16,4 g (0,083 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 19,4 g (0,062 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-p-xililendiamina, se fundió, desgasificó, coló y endureció. Los datos de los ensayos del cuerpo moldeado se indican en la tabla 1.

EJEMPLO 17

68,6 g (0,192 moles) de "bis-imida I", 7,6 g (0,0308 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 28,8 g (0,077 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 1 para constituir un cuerpo moldeado, cuyos datos de los ensayos se indican en las tablas 2 y 3.

EJEMPLO 18

206,4 g (0,575 moles) de "bis-imida I", 42,6 g (0,116 moles) de tri-(4-aminofenil)-fosfato y 75,0 g (0,20 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 1 para formar un cuerpo moldeado, cuyos datos de ensayo se indican en la tabla 3.

EJEMPLO 19

215 g (0,60 moles) de "bis-imida I", 47 g (0,237 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano y 67,5 g (0,18 moles) de N,N'-bis-(benciliden)-diaminodifenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 1 para formar un cuerpo moldeado, cuyos datos de ensayo se indican en la tabla 3.

25. Ejemplo de comparación.

Según la patente francesa 1.555.564 se mezclaron 72,0 g (0,20 moles) de "bis-imida I" y 19,8 g (0,10 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, se fundió, desgasificó y coló y se endureció durante 1,5 horas a 140°, 1,5 horas a

419470



160º, 1,5 horas a 180º y 1,5 horas 200º. Los datos de los ensayos se indican en la tabla I.

TABLA I

5.	Cuerpo moldeado según	Resistencia a la flexión según VSM+ 77103 (kg/mm <sup>2</sup> )	Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77105 (cmkg/cm <sup>2</sup> )	Estabilidad de la forma en caliente según ISO/R++ 75(2C)
	Ejemp. 1	11,0	12,5	240
	2	10,5	7,8	229
	3	13,0	12,6	246
	4	10,3	14,3	168
	5	11,7	11,7	224
	6	9,1	10,9	219
10.	7	10,1	7,9	228
	8	9,5	9,5	215
	9	9,1	7,6	226
	10	12,3	8,6	230
	11	13,1	15,7	237
	12	10,6	10,0	227
	13	12,1	9,8	231
	14	11,1	11,9	220
	15	10,7	10,5	222
	16	11,7	10,0	233
15.	Ejemp. de comparación	9,2	6,9	209

+) - VSM = normas de la Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller.

++) - ISO/R = normas de la International Standard Organization/Recommendation.

20.

TABLA II

Ej.	factor de pérdidas dieléctricas tg delta x 10 <sup>2</sup> a 10 <sup>6</sup> Hz		constante de dielectricidad epsilon a 10 <sup>6</sup> Hz		resistencia específica de paso omega		
	valor de partida	después de 30 días de almacenamiento en H <sub>2</sub> O a 23°C	valor de partida	después de 30 días de almacenamiento en H <sub>2</sub> O a 23°C	valor de partida	después de 30 días de almacenamiento en H <sub>2</sub> O a 23°C	
25.							
	1	1,56	2,85	3,7	4,0	6,5.10 <sup>16</sup>	5,3.10 <sup>15</sup>
	2	1,24	2,33	3,8	4,2	7,6.10 <sup>16</sup>	4,2.10 <sup>15</sup>
	3	0,27	0,53	3,6	4,3	5,6.10 <sup>06</sup>	4,4.10 <sup>15</sup>
	17	0,17	0,32	3,5	4,0	1,1.10 <sup>17</sup>	1,2.10 <sup>16</sup>

419470



TABLA 3

Ej. Nº	factor de pérdidas dieléctricas tg delta x 10 <sup>2</sup> a 50 Hz y			constante de die- lectricidad épsilon a 50 Hz y			resistencia específica de paso omega a		
	23ºC	160ºC	200ºC	23ºC	160ºC	200ºC	23ºC	160ºC	200ºC
17	0,20	0,28	0,28	3,5	3,4	3,3	10 <sup>18</sup>	1,0.10 <sup>18</sup>	10 <sup>18</sup>
18	0,19	0,27	0,51	3,4	3,4	3,4	5,3.10 <sup>15</sup>	1,2.10 <sup>15</sup>	4,8.10 <sup>13</sup>
19	0,23	0,28	0,40	3,4	3,3	3,3	9,8.10 <sup>15</sup>	7,3.10 <sup>14</sup>	9,0.10 <sup>13</sup>

10. La tabla 1 muestra las propiedades valiosas de los cuerpos moldeados preparados a partir de las mezclas endurecibles según la invención, que son claramente mejores frente a los cuerpos moldeados preparados según la patente francesa nº 1.555.564. Sobre todo se caracterizan los cuerpos moldeados preparados a partir de las mezclas según la invención por una mejor resistencia a la flexión por impacto y superior estabilidad de la forma en caliente. Además se alcanzan estas propiedades ventajosas en los cuerpos moldeados según la invención tras tiempos de endurecimiento esencialmente más cortos y sin aplicación de presión.

20. Las tablas 2 y 3 contienen los datos característicos eléctricos de los cuerpos moldeados preparados según la invención. Las tablas muestran las propiedades muy buenas, que permanecen ampliamente invariadas bajo la influencia largamente duradera de agua o de temperatura elevada.

25.

EJEMPLO 20

Se mezclaron bien 6,50 g de "bis-imida I", 1,45 g de 4,4'-diaminodifenilmetano y 2,05 g de N,N'-bis-(bencilideno)-diaminodifenilmetano, se endureció en un marco rectan-

419470 8



5. gular de 1 mm de politetrafluoroetileno ("Teflon") de 1 mm de espesor entre dos capas de Teflon de 1 mm de espesor en una prensa a 180°C y ligera presión por debajo de 5 atmósferas durante 15 minutos para formar un cuerpo moldeado de 1 mm de espesor que todavía se endureció durante 24 horas a 200°C. Las propiedades del cuerpo moldeado obtenido se indican en la tabla 4.

EJEMPLO 21

10. Se preparó una mezcla como en el ejemplo 20, pero en la que sin embargo se adicionó todavía 0,1 g de perbenzoato tercibutílico. Esta mezcla se endureció como en el ejemplo 20 para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

EJEMPLO 22

15. Se mezclaron 7,16 g de "bis-imida I", 2,12 g de N,N'-bis-(furfuriliden)-4,4'-diaminodifenilmetano y 2,12 g de 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano y se endureció como en el ejemplo 20 para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

20.

EJEMPLO 23

5,68 g de N,N'-m-fenilen-bismaleinimida, 170 g de tereftaldianilo y 1,58 g de 4,4'-diaminodifenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 20 para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

25.

EJEMPLO 24

7,16 g de "bis-imida I", 2,24 g de N,N'-bis-(benziliden)-4,4'-diaminodifenilmetano, 0,46 g de 1,6-hexametilendiamina y 0,35 g de piperacina se endurecieron como en el ejemplo 20 para formar un cuerpo moldeado, cuyas pro

419470



propiedades se indican en la tabla 4.

EJEMPLO 25

5. 7,44 g de bis-citraconimida de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,70 g de tereftal-dianilo y 1,58 g de 4,4'-diaminofenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 20, para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

EJEMPLO 26

10. 3,58 g de "bis-imida I", 0,99 g de tris-(4-aminofenil)-fosfato y 1,12 g de N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenilmetano se endurecieron como en el ejemplo 20 para formar un cuerpo moldeado, cuyas propiedades se indican en la tabla 4.

15. Los cuerpos moldeados preparados en el ejemplo 20-26 se sometieron a una prueba termogravimétrica. El análisis termogravimétrico se efectuó 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 por minuto. Para el análisis termogravimétrico se toma una curva del peso de la muestra en dependencia de la temperatura ("curva termogravimétrica") y al mismo tiempo se trata la primera derivación de esta curva termogravimétrica ("curva termogravimétrica diferencial"). La temperatura de velocidad máxima de evaporación en 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
- 20.
- 25.

419470



de la medición de este método investigatorio están reseñados en la tabla 4.

TABLA 4

5. Cuerpo moldeado según	Velocidad máxima de descomposición (°C)			Proporción de las fracciones (%)			Pérdida de peso, en 1% por min. a 2°C
	1	2	3	1	2	3	
Ej. 20	ca.100	400	630	1,0	25,2	73,8	312
21	ca.110	420	624	1,1	25,7	73,2	338
22	ca. 50	515	600	2,4	44,1	53,5	333
23	ca.130	396	596	1,0	22,8	76,2	324
24	ca. 80	398	610	1,2	29,7	69,1	324
10, 25	ca.130	427	613	0,7	29,3	70,0	342
26	ca.120	410	605	0,6	28,0	71,4	326

La tabla 4, muestra, que los cuerpos moldeados de los ejemplos 20 a 26 se empiezan a descomponer por encima de 310°C (pérdida de peso 1% por minuto). Los primeros máximos de la velocidad de descomposición se hallan igualmente muy altos, a 396°C por lo menos, en donde la proporción de peso correspondiente es relativamente pequeña de aproximadamente al 30%.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 14888/72 del 10 de octubre de 1972 y 12125/73 del 23 de agosto de 1973.

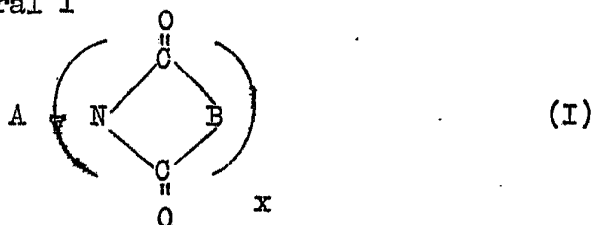
25. 1.- Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí, a temperaturas entre 100 y 280°C y eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento :

419470



a) poli-imidas de ácidos di-carboxílicos insaturados de la fórmula general I

5.

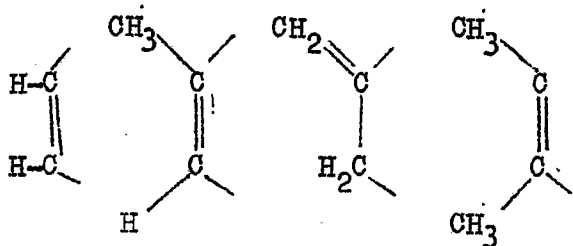


en la que

A significa un radical orgánico x-valente con 2 a lo menos, y 30 a lo sumo, átomos de carbono;

10.

B representa un radical de las fórmulas



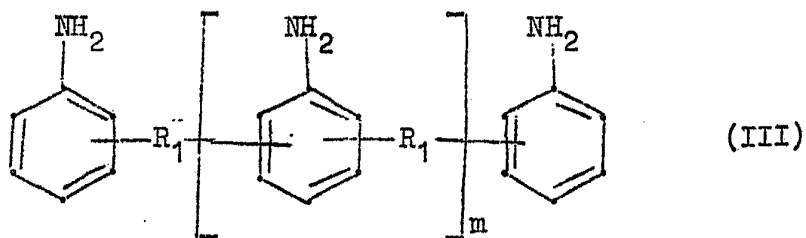
15.

x significa el número 2 ó 3;

b) poliaminas de la fórmula II o III



20.



en donde en la fórmula II

25.

el radical D significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono, e

y representa un número entero de valor 2 a 4,

y en donde en la fórmula III

los radicales R<sub>1</sub> significan, cada uno, un radical de hidrocarburo bivalente de un aldehído o cetona con 1 a

419470<sup>9</sup>

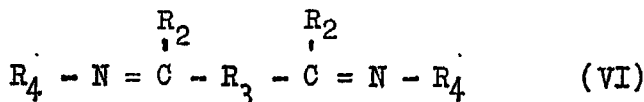
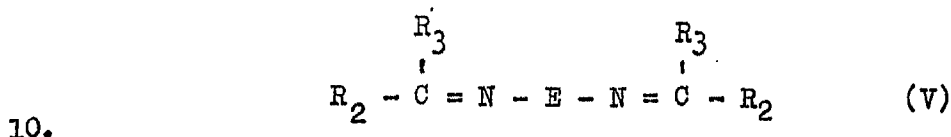


8 átomos de carbono, obtenido mediante separación del átomo de oxígeno,

m representa un número de valor 0,1 a 2,

y

5. o) azometinas de las fórmulas generales IV, V o VI



en las que

15.  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno, un radical de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical de hidrocarburo cicloalifático o cicloalifático-alifático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aromático con 6-12 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo alifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático;

20.  $R_3$  y  $R_4$  tienen, con excepción del significado de átomo de hidrógeno, la misma significación que  $R_2$ , si bien  $R_3$  junto con  $R_2$  y con inclusión del átomo de carbono que lleva ambos sustituyentes puede significar bien un sistema de anillo cicloalifático y

25. E significa un radical orgánico bivalente con por

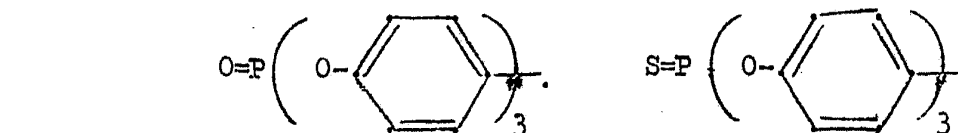
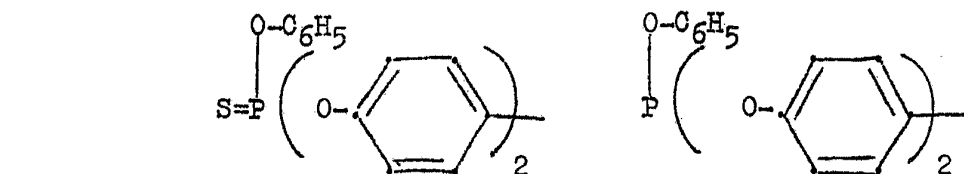
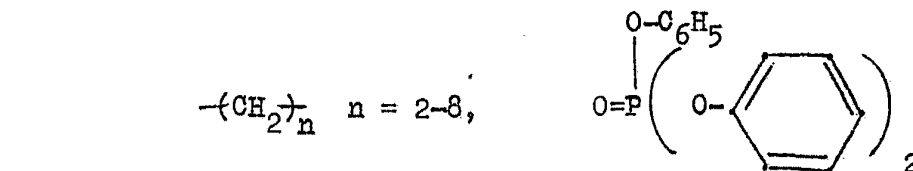
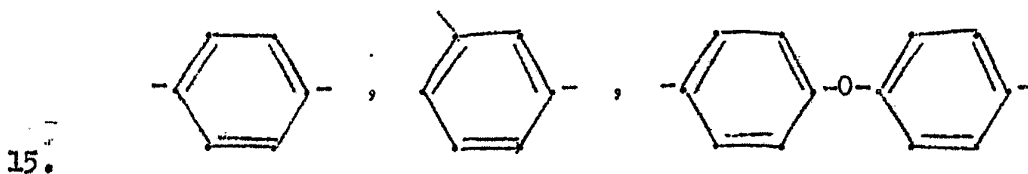
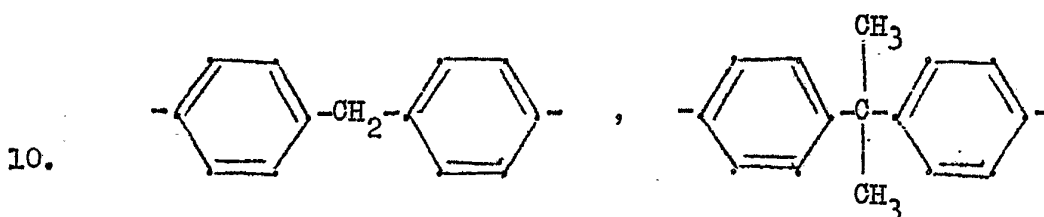
419470



lo menos 2 y a lo sumo 30 átomos de carbono.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque de un modo particular se seleccionan las composiciones integradas por :

- 5. a) poli-imidas de la fórmula I, en la que A significa un radical de las fórmulas



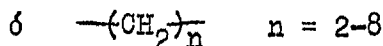
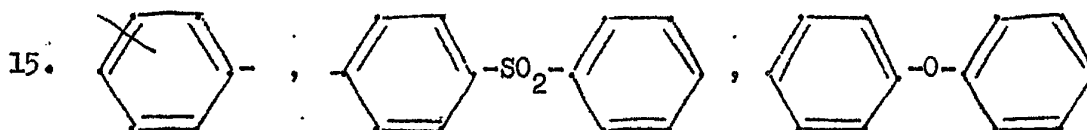
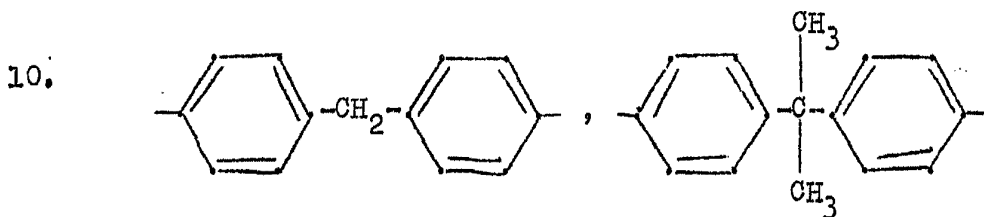
419470



y B significa el radical de vinileno,

b) poliaminas di-primarias o tri-primarias de la fórmula II, en la que D significa un radical orgánico con 2 a 40 átomos de carbono, y

5. c) azometinas de las fórmulas IV o V, en las que R<sub>2</sub> significa un átomo de hidrógeno, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan, cada uno, un radical de fenilo, y E significa un radical de las fórmulas



20. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de composiciones, en las que por un equivalente de grupo imídico están contenidos 0,1 a 0,85 equivalentes de grupo amínico primario y 0,45 a 0,08 equivalentes de grupo  $>C=N-$ , en donde la suma de los equivalentes de grupos amínicos primarios y grupo  $>C=N-$  asciende de 0,33 a 1,0 equivalentes por 1 equivalente de grupo imídico.

25. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se parte de composiciones, en las que la suma de los equivalentes de grupo amínico primario y

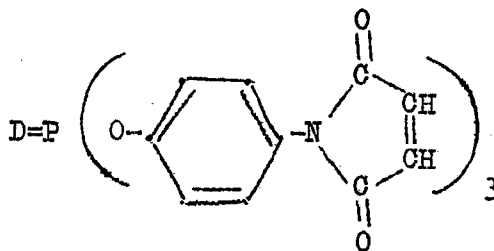
419470



grupo  $>C=N-$  asciende a 1,0 equivalentes por 1 equivalente de grupo imídico.

5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poli-imida de la fórmula I se utiliza bis-maleinimida de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetano.

10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poli-imida de la fórmula I se utiliza una tris-maleinimida de la fórmula



15. en la que

D significa un átomo de oxígeno o de azufre.

20. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poli-imida de la fórmula I se utiliza bis-maleinimida de éter N,N'-4,4'-diaminofenílico, bis-maleinimida de N,N'-m-fenileno o bis-citracónimida de N,N'-4,4'-diaminodifenilmetano.

25. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poliamina de la fórmula II se utiliza 4,4'-diaminodifenilmetano o tri-(4-aminofenil)-fosfato.

9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de poliamina de la fórmula II se utiliza éter 4,4'-diaminodifenílico, 3,3'-diclo-

419470º



ro-4,4'-diaminodifenilmetano o hexametilendiamina.

10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de azometina se utiliza N,N'-bis-(benciliden)-hexametilendiamina o N,N'-bis-(benciliden)-p-fenilenodiamina.

11.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de azometina se utiliza éter 1,6-di(gamma-aminopropílico) de N,N'-bis-(benciliden)-hexandiol, N,N'-bis-(benciliden)-1,3-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina, N,N'-bis-(benciliden)-etilenodiamina, éter N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diaminodifenílico, N,N'-bis-(benciliden)-4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano, N,N'-bis-(benciliden)p-xililenodiamina, N,N'-bis-(furfuriliden)-4,4'-diaminodifenilmetano o tereftaldianilo.

12.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de catalizador de endurecimiento se utiliza perbenzoato tercibutílico.

13.- Procedimiento para la preparación de productos sintéticos insolubles e infusibles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de octubre de 1973.

p.a. JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

25.

MLA.