

433.165

Int. Cl. <sup>2</sup>	<del>C01F</del>
	C08G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE POLIADICION PROVISTOS DE GRUPOS IMIDICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Las polimaleinimidas son utilizables, como se sabe, en calidad de materias primas para la preparación de productos de poliadición y de polimerización. Así, por ejemplo, en la patente francesa n<sup>o</sup> 1.555.564 se describe la poliadición de N,N'-bis-maleinimidas con diaminas primarias y el endurecimiento de estos preadutos mediante polimerización térmica. Sin embargo, los polímeros que se obtienen, provistos de radicales succinimídicos, son, para muchas finalidades de empleo, insuficientes. Presentan, por ejemplo, una estabilidad de la forma en caliente com-
- 5.
- 10.

**POOR  
QUALITY**

parativamente escasa. Tampoco la resistencia a la flexión y la resistencia a la flexión por impacto de tales productos de poliadición bastan en muchos casos. A ello se añade que también el procedimiento correspondiente de preparación adolece de inconvenientes.

5.

En la patente norteamericana n<sup>o</sup> 3.741,942 se reivindican productos de poliadición a base de bis-maleinimidadas y ditiolos orgánicos. Llama la atención que los ejemplos se limiten a los polímeros que se prepararon por poli-

10.

adición de ditiolos alifáticos con las maleinimidadas. Estos poliaductos conocidos y el procedimiento para prepararlos presentan todas las grandes desventajas que son características de los polímeros sulfurados. Cabe señalar en especial el fuerte y molesto olor de los ditiolos y la acción

15.

tóxica de éstos. Dado que también surgen molestias análogas en la combustión y la descomposición a alta temperatura de estos poliaductos sulfurados, no es posible utilizarlos en la mayoría de los casos como materiales, especialmente en el sector de la construcción y en la fabricación de vehículos

20.

y de aviones. Como otro inconveniente de estos productos merece señalarse que las temperaturas de reblandecimiento no superan los 110 a 170<sup>o</sup> C.

25.

Misión de este invento es crear productos de policondensación a base de polimalleinimidadas provistos de grupos imídicos, que no presentan los inconvenientes de los poliaductos a base de polimalleinimida conocidos hasta ahora y que pueden prepararse sin manipulación de materias nocivas para la salud y sin olores ofensivos.

Objeto de este invento es un procedimiento para

la preparación de productos de poliadición provistos de grupos imídicos, caracterizado por hacerse reaccionar polímidas que contienen en la molécula a lo menos dos veces un radical de la fórmula general

5.



en la que

10. D significa un radical divalente que contiene un enlace doble de carbono-carbono, con fenoles polivalentes, en presencia de compuestos básicos y a temperaturas entre 50 y 280°C.

15. Según una modalidad preferida (A) del invento, se utilizan como compuestos básicos catalizadores. En tal caso las poliimidias y los fenoles polivalentes se incluyen preferentemente en cantidades tales que por 1 equivalente de poliimida entren de 0,3 a 1 equivalentes de fenol polivalente.

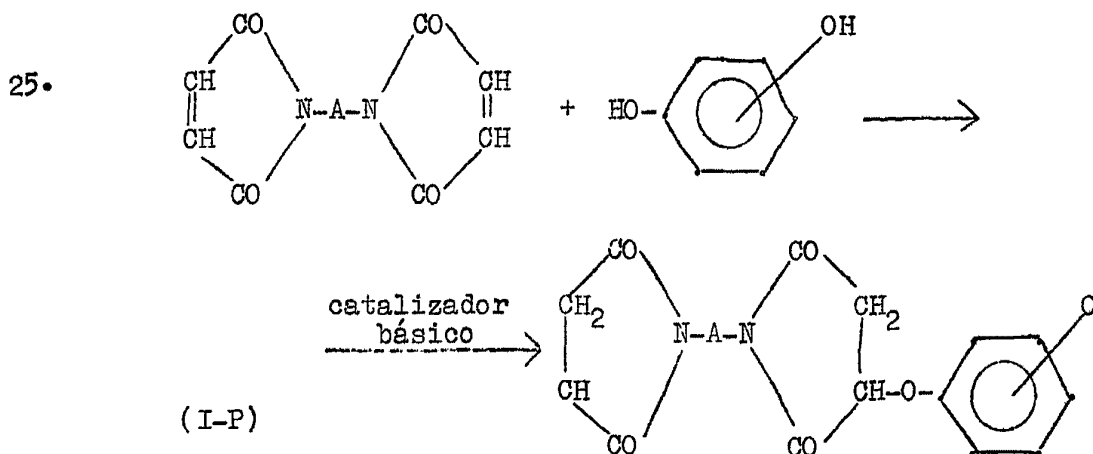
20. En calidad de catalizadores básicos son especialmente aptas, según esta modalidad preferida del invento, las aminas terciarias, secundarias y primarias o las aminas que contienen varios grupos amínicos de carácter diferente (por ejemplo, aminas mixtas terciario-secundarias). Estos catalizadores amínicos puedan ser tanto monoaminas como poliaminas. En el caso del empleo de aminas primarias y secundarias, son preferibles las monoaminas. Como ejemplos de tales catalizadores amínicos cabe reseñar las substancias siguientes: dietilamina, tributilamina, trietilamina, triammina, bencilamina, N-metilpirrolidina, tetrametildia-
- 25.

minodifenilmetano, quinolina, N,N-disobutilaminoacetoni-  
trilo, N,N-dibutilaminoacetoni-  
trilo, imidazol, bencimidazol y  
sus homólogos.

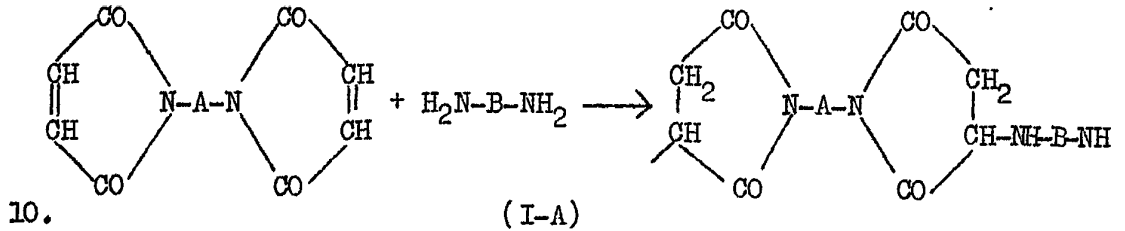
5. Los catalizadores deberían hallarse en concentra-  
ción de 0,1 a 10% en peso, y preferentemente de 0,5 a 5 % en  
peso, en la mezcla reaccional; estos porcentajes de peso se  
refieren a la cantidad global de los componentes de partida  
reaccionantes.

10. Otra modalidad preferida (B) de este invento la  
constituye la inclusión de poliaminas primarias como com-  
puestos básicos, en cuyo caso se actúa de modo que por 1  
equivalente de poliimida entren tanto fenol polivalente y  
tanta poliamina primaria que la suma de las dos últimas sub-  
stancias importe de 0,4 a 1,5 equivalentes y que la reacción  
15. de equivalentes del fenol polivalentes a la poliamina sea  
de 0,5 : 1 a 4 : 1. De preferencia, la relación de equivalen-  
tes del fenol polivalente a la poliamina debe ser de  
1 : 1 a 4 : 1.

20. La poliadición de este invento se basa total o  
parcialmente en una nueva ligadura de poliimida y fenol po-  
livalente según la ecuación química siguiente (I-P), en la  
que para simplificar se incluyen reactivos difuncionales  
y una bis-maleinimida:



En el caso de la modalidad preferida (B) del invento se basa además en una ligadura de poliimida y poliamina según la ecuación química siguiente (I-A), en la que para simplificar se incluyen igualmente reactivos difuncionales y una bis-maleinimida:



15.

Ambos tipos de ligadura conducen primeramente a cadenas moleculares en las que, en el caso (B), los eslabones que se originan según las ecuaciones (I-A) e (I-P) pueden estar instalados alternativamente, estadísticamente distribuidos o separados, es decir, acumulados en cada caso en forma de polímero de bloque.

20.

En el curso de la reacción de este invento se produce también una reticulación, la cual estriba principalmente en la homopolimerización de los enlaces dobles de las poliimidias incluídas. Esta es particularmente eficaz cuando el número de equivalentes de enlaces dobles es mayor que la suma de los equivalentes amínicos e hidroxílicos. Especialmente demostrativa es la formación de productos reticulados en el caso de emplearse productos de partida trifuncionales o todavía más funcionales.

25.

La poliadición que se desarrolla en la realización del procedimiento de este invento ha resultado muy sorprendente, vista la literatura especializada, en el aspecto de la ligadura según el esquema de la ecuación (I-P) an-

terior.

Así, por ejemplo, cabe referirse a la patente norteamericana nº 3.678.015, en la que se reivindica un procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliimida. Según este invento, se hacen reaccionar, por ejemplo, anhídrido maleico y p,p'-metilendianilina en la relación molar de 2:1, en solución y a temperaturas de 80 a 200°C. Como disolvente se emplean mezclas de un hidrocarburo y un fenol líquido (por ejemplo cresol), y el cresol se emplea en gran exceso. De la memoria de la patente no se desprende que la formación del prepolímero sea perturbada de alguna manera por la presencia del fenol. Evidentemente, el cresol no participa en absoluto en el desarrollo de la reacción.

En la DT-OS 2.114,076 se describe un procedimiento para la preparación de poliimidias por reacción de diaminas orgánicas con anhídrido maleico en la relación molar, por ejemplo, de 1:1 y en presencia de un catalizador ácido. Se hace resaltar que también en este procedimiento se logran buenos resultados cuando se emplea cresol como disolvente. Tampoco aquí existe ninguna indicación de que el cresol participe en algún modo en la reacción del anhídrido maleico y la amina.

Asimismo en la DT-AS 1.962,845, en la que entre otras cosas se reivindica un procedimiento para la preparación de poliimidoaminas por reacción de anhídrido maleico, ácido maleico, ésteres maleicos o amidas maleicas con aminas diprimarias, se citan como disolventes apropiados los fenoles (en particular el cresol). También según esta publicación deben entenderse estos fenoles no como partici

pes de la reacción sino únicamente como disolventes indiferentes.

- Por último cabe referirse una vez en este aspecto a la patente norteamericana nº 3.741.942 ya citada. En
5. los métodos descritos en los ejemplos se actúa igualmente con un gran exceso de cresol. Tampoco allí se habla en absoluto de una participación de cresol en la reacción. Tampoco la inclusión de tri-n-butilamina como catalizador altera el desarrollo de la reacción.
10. Teniendo en cuenta este estado de la técnica, era absolutamente inimaginable que empleando la teoría del tratamiento técnico según el invento respecto a los reactivos polimaleinimida y fenol polivalente se desarrollará una poliadición. Sin embargo, surge inesperadamente una poliadición según la ecuación (I-P). Esta última, eventualmente
15. junto con el desarrollo reaccional según la ecuación (I-A), conduce sorprendentemente a macropolímeros que presentan estabilidad térmica extraordinaria y al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas.
20. La mayoría de las poliimidas utilizables según este invento están extensamente descritas en la literatura. Su síntesis puede realizarse por los métodos descritos en la pat. norteamericana nº 3.010.290 y en la pat. británica nº 1.137.592, mediante reacción de las diaminas respectivas con los anhídridos dicarboxílicos insaturados.
25. Según este invento son incluibles, entre otras materias todas las poliimidas que se han reseñado ya en la patente francesa nº 1.555.564. Son especialmente aptas las maleinimidas, o sea las poliimidas de la fórmula (I)

en que D significa el radical divalente de la fórmula



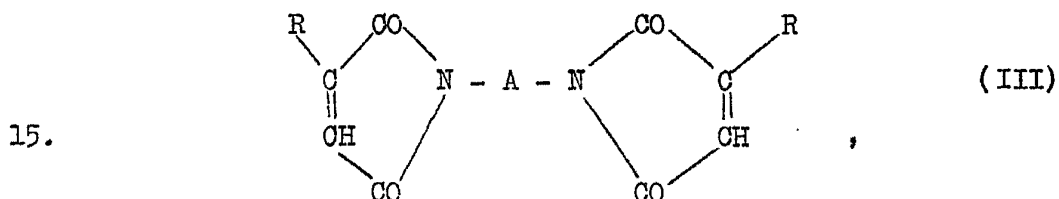
5. donde

R denota hidrógeno o metilo.

Una modalidad preferida del invento la constituye la reacción con poliimidas que contienen en la molécula dos o tres veces el radical de la fórmula (I), y por tanto especialmente la reacción con bis- y tris-maleinimidas.

10.

Como bis-maleinimidas especialmente aptas cabe señalar los compuestos de la fórmula



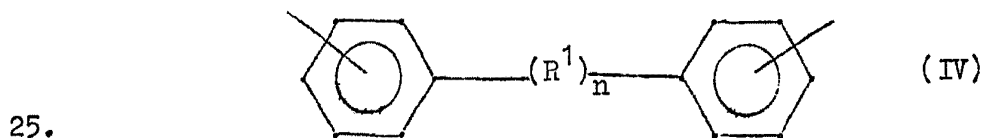
15.

en la que

A significa un radical orgánico divalente con 2 a 30 átomos de C,

20.

El radical A de la fórmula (III) corresponde preferentemente a la fórmula



25.

en la que

$R_1$  denota uno de los radicales  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{S}-$  y  $-\text{O}-$ ,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ,

y

n es 0 ó 1.

Como ejemplos especiales de polímidas conocidas que son apropiadas para el procedimiento de este invento

5. cabe reseñar las substancias siguientes :
- la N,N'-etilen-bis-maleinimida
  - la N,N'-hexametilen-bis-maleinimida
  - la N,N'-m-fenilen-bis-maleinimida
  - la N,N'-p-fenilen-bis-maleinimida
10. la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetan-bis-maleinimida,
- la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-maleinimida
15. la N,N'-4,4'-d ciclohexilmetan-bis-maleinimida
- la N,N'-alfa, alfa'-4,4'-dimetilenciclohexan-bis-maleinimida
- la N,N'-m-xililen-bis-maleinimida
- la N,N'-p-xililen-bis-maleinimida
20. la N,N'-4,4'-difenilciclohexan-bis-maleinimida
- la N,N'-m-fenilen-bis-citraconimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-citraconimida
- la N,N'-4,4'-2,2-difenilpropan-bis-maleinimida
- la N,N'-gamma-gamma'-1,3-dipropilen-5,5-dimetil-
25. -hidantoin-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-itaconimida
- la N,N'-p-fenilen-bis-itaconimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-dimetil-maleinimida
- la N,N'-4,4'-2,2-difenilpropan-bis-dimetil-

-maleinimida

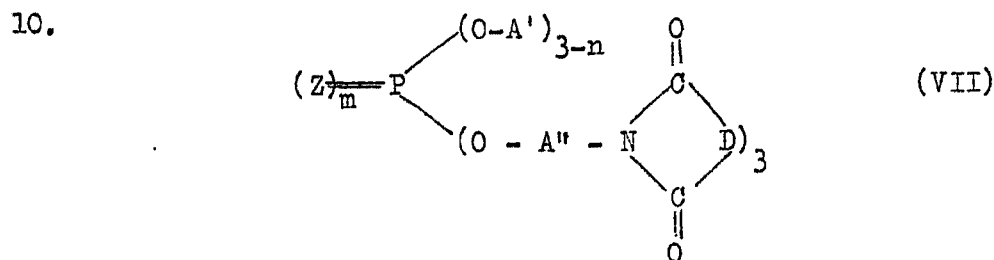
la N,N'-hexameten-bis-dimetil-maleinimida

la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-dimetilmaleinimida

y

5. la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-dimetil-maleinimida.

Pero para el procedimiento de este invento puede utilizarse también nuevas bis- y tris-imidas que presentan la fórmula VII siguiente :



15. en la que

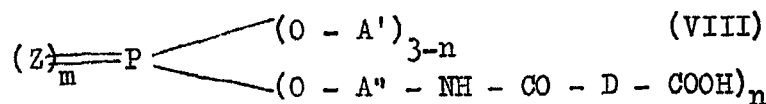
A y A'' significan radicales aromáticos, eventualmente substituídos o interrumpidos por un átomo de oxígeno,, por un grupo alquilénico o por un grupo sulfonílico;

20. D significa el radical ya definido antes;  
 Z significa un átomo de oxígeno o de azufre;  
m significa los números 1 ó 0;

y

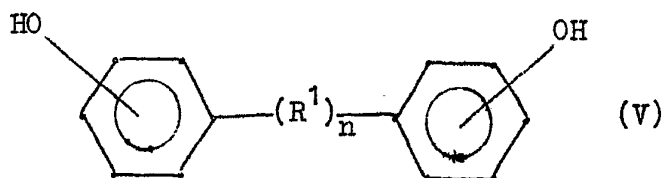
n significa los números 2 ó 3.

25. Las nuevas bis- y tris-imidas de la fórmula VII se obtienen ciclizando compuestos de monoamida de ácido dicarboxílico de la fórmula general VIII



- a temperaturas por debajo de 90°C, en presencia de catalizadores (sales de Na y K), con desdoblamiento de n moles de agua, y aislando a continuación los compuestos de la fórmula VII por precipitación del producto de la reacción
5. en agua o en solución acuosa de alcoholes. Los compuestos de monoamida de ácido dicarboxílico aquí utilizados son sintetizables por procedimientos conocidos. En este aspecto cabe remitir a la patente norteamericana nº 2.444.536 y la patente británica nº 1.027,059.
10. Ejemplos de tales maleinimidas nuevas apropiadas para el procedimiento de este invento son :
- la N,N'-bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-fosfato
15. la N,N'-bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-tiofosfato
- la N,N',N''-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato y
- la N,N',N''-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-tiofosfato.
20. De acuerdo con el invento es posible emplear también mezclas de dos o más de todas las poliimididas citadas antes.
- En concepto de fenoles polivalentes que son aptos (eventualmente en mezcla de diversos fenoles) como sustancias de partida para el procedimiento de este invento
25. cabe señalar lo mismo los fenoles mononucleares (como la hidroquinona, la oxihidroquinona, el pirogalol, la floroglucina, la pirocatequina y la resorcina) que los fenoles polinucleares. Fenoles polinucleares de esta índole son,

por ejemplo, los compuestos de la fórmula



5.

en la que

$R^1$  y  $n$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Cabe señalar aquí especialmente el bisfenol A.

10. Otros compuestos que corresponden a esta fórmula (V) son el bis-(p-hidroxifenil)-metano, la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona, el sulfóxido de bis-(p-hidroxifenilo), el sulfuro de bis-(p-hidroxifenilo), el éter bis-(p-hidroxifenílico) y el 4,4'-dihidroxi-difenilo. Fundamentalmente pueden utilizarse tam-
15. bién los fenoles polinucleares en los que los átomos de hidrógeno del núcleo están substituidos parcialmente por átomos de halógeno. Como ejemplo cabe señalar el tetrabromo-bisfenol A.

20. Polifenoles polinucleares de otra índole que resultan apropiados para el procedimiento de este invento son los compuestos que contienen anillos condensados. Cabe aducir aquí para ejemplo la 1 4-dihidroxinaftalina.

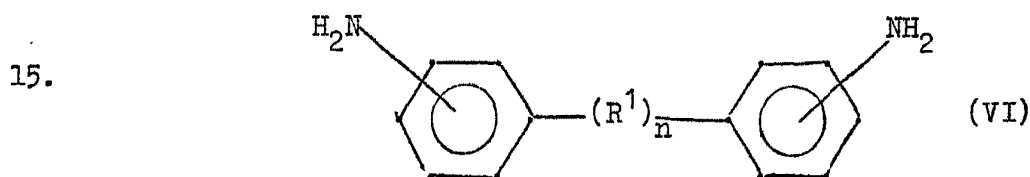
25. Todos los polifenoles apropiados como materias de partida para el procedimiento de este invento que se han reseñado aquí son conocidos desde hace mucho tiempo por los expertos y por lo tanto huelga extenderse sobre su obtención.

Una modalidad preferida del invento la constituye la inclusión de novolacas en concepto de fenoles polivalen-

tes. Las novolacas son, como se sabe, resinas fenólicas no autoendurecibles, de fusibilidad duradera, solubles en alcohol o en hidrocarburos aromáticos, que se originan cuando se calientan fenol y formaldehído en la relación de

5. 2:1 a 1,6 en presencia de ácidos (ácido tartárico, ácido oxálico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico diluido, sales ácidas). Más detalles sobre las novolacas se exponen, por ejemplo en "Ullsmanns Encyklopädie (1962), págs. 458 y 459.

10. Según la modalidad preferida (B) del invento, se utilizan preferentemente aminas aromáticas o aralifáticas diprimarias o triprimarias, con 2 a 40 átomos de C en la molécula. Son especialmente aptas las diaminas de la fórmula



en la que

20.  $R^1$  y  $n$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Fundamentalmente son utilizables también todas las poliaminas que se han reseñado ya en la patente francesa nº 1.555.564. En detalle cabe señalar las siguientes poliaminas aptas para el procedimiento del invento:

25. 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-triaminopiridina  
éter 2,4,4'-triaminofenílico  
2,4,4'-triaminodifenilmetano  
5. 2,4,4'-triaminodifenilsulfona  
2,4,4'-triaminobenzofenona  
2,4,4'-triamino-3-metil-difenilmetano  
N,N,N-tri-(4-aminofenil)-amina  
tri-(4-aminofenil)-metano  
10. fosfato de tri-(4-aminofenilo)  
fosfito de tri-(4-aminofenilo)  
tiofosfato de tri-(4-aminofenilo)  
3,5,4'-triaminobenzanilida  
melamina  
15. 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona  
1,2,4,5-tetraaminobenceno  
2,3,6,7-tetraaminonaftalina  
3,3'-diaminobencidina  
éter 3,3',4,4'-tetraaminofenílico  
20. 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano  
3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona  
3,5-bis-(3,4'-diaminofenil)-piridina  
4,4'-diamino-diciclohexilmetano,  
1,4'-diamino-ciclohexano  
25. m-fenilendiamina  
p-fenilendiamina  
4,4'-diamino-difenil-metano  
bis-(4-aminofenil)-2,2-propano  
éter 4,4'-diamino-difenílico

4,4'-diaminodifenilsulfona

1,5-diaminonaftalina

m-xililendiamina

p-xililendiamina

5. etilendiamina

hexametilendiamina

bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetil-hidantoína y fosfato de 4,4'-diaminotrifenílo.

10. Las aminas aptas para el procedimiento de este invento que se han mencionado antes y el método para prepararlas son conocidos, por lo que huelga extenderse más en este aspecto.

15. Para completar, cabe señalar que también son aptas como sustancias de partida las poliaminas que se obtienen por reacción de aminas aromáticas primarias con aldehídos o cetonas. En este punto nos remitimos a las patentes francesas núms. 1.430.977 y 1.481.932.

De acuerdo con el invento puede utilizarse también mezclas de varias poliaminas.

20. En la reacción según este invento, la relación de equivalentes del fenol polivalente a la poliamina es preferentemente de 1 : 1 a 4 : 1.

25. La reacción de este invento se realiza de preferencia en fusión, o bien parcialmente en fusión y parcialmente en fase sólida. Pero también puede realizarse en solución.

Siempre que el procedimiento se lleve a cabo en fusión completa, resultan especialmente aptas temperaturas de 150° a 250°C. En cambio en solución son aplicables tam-

bién temperaturas más bajas; por ejemplo, de 50° a 150° C o hasta 220°C.

En concepto de disolventes apropiados cabe reseñar por ejemplo las sustancias siguientes:

5. - hidrocarburos aromáticos, como el xileno y el tolueno;
- hidrocarburos halogenados, como el tricloroetileno, el tetracloroetano el tetracloroetileno y el clorobenceno;
10. - éteres, como el dioxano el tetrahidrofurano y el éter dibutílico;
- dimetilformamida, tetrametilurea, sulfóxido de dimetilo y N-metilpirrolidona.

- En muchos casos, sobre todo cuando se usan mezclas de sustancias relativamente poco reactivas o en la poliadición en solución a temperaturas más bajas, resulta conveniente también, en la modalidad (B), acelerar la reacción valiéndose de catalizadores básicos. Deben emplearse prácticamente los mismos catalizadores ya reseñados antes.
15. Estos han de hallarse en la mezcla reaccional en concentración de 0,2 a 10% en peso y preferentemente de 0,5 a 5 % en peso (los porcentajes en peso se refieren a la cantidad total de los componentes de partida reaccionantes).

- Los productos provistos de grupos amínicos secundarios o terciarios que se originan en virtud de dichas reacciones pueden también actuar catalíticamente en el curso de la reacción.
20. Los productos provistos de grupos amínicos secundarios o terciarios que se originan en virtud de dichas reacciones pueden también actuar catalíticamente en el curso de la reacción.

En general, para la realización del procedimiento (B) de este invento se parte de mezclas reaccionales que

además de las poliimididas contienen al mismo tiempo fenoles polivalentes y poliaminas primarias.

5. Pero también puede procederse haciendo reaccionar primeramente la poliimida respectiva, total o parcialmente, con el fenol respectivo, en presencia de un catalizador, y dejando transcurrir el resto de la reacción con la poliamina primaria y, eventualmente, con el fenol restante.

10. También es posible actuar a la inversa: Se hace reaccionar primeramente la poliimida respectiva con la poliamina primaria respectiva, total o parcialmente. Luego se procede a la reacción con el fenol polivalente respectivo y eventualmente con la poliamina primaria restante.

15. En los dos métodos que acaban de describirse se prepara prácticamente, en primer lugar, un prepolímero. Pero también puede prepararse de la manera que a continuación se describe un prepolímero y elaborarse éste luego: Después de la mezcla y eventualmente después de una molturación consecutiva, de todos los productos de partida, se calienta primeramente el polvo por un tiempo limitado, de preferencia a 140 - 170° C. Se origina un producto soluble en parte y que todavía es deformable térmicamente. En ocasiones hay que volver a moler este propolímero, para convertirlo en un polvo elaborable, antes de que se endurezca definitivamente en la manipulación final. La prepolimerización puede realizarse también por calentamiento de una solución o suspensión de los materiales de partida. El método de prepolimerización últimamente descrito es también aplicable en la modalidad preferida (A).
- 20.
- 25.

La preparación según este invento de los productos de poliadición provistos de grupos imídicos se efectúa normalmente con modelación simultánea en cuerpos de molde, estructuras planas, laminados, adherencias o materias de es-

5. puma. Para ello pueden agregarse a las masas endurecibles los suplementos que están en uso de la tecnología de las materias sintéticas endurecibles, como materias de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de desmoldeo o materias ignifugantes. En concepto de materias de relleno
10. pueden emplearse, por ejemplo, las fibras de vidrio, la mica, el polvo de cuarzo el caolín, el dióxido de silicio coloidal o el polvo de metales, mientras que para agentes de desmoldeo pueden servir, por ejemplo, diversas ceras, el estearato de zinc o de calcio, etc.

15. La modelación de los productos preparables por el procedimiento de este invento puede realizarse de manera sencillísima por el método de colada, empleando un molde de fundición.

- No obstante, la modelación puede efectuarse tam-
20. bién por el método de prensado en caliente, con empleo de una prensa. La mayoría de las veces basta calentar brevemente a temperaturas de 170 a 250° C, con presión de 1 a 200  $\text{kp/cm}^2$ , y endurecer por completo fuera de la prensa los moldeados así obtenidos.

25. El procedimiento de este invento puede realizarse preparando primeramente un prepolímero, suspendiendo o disolviendo éste en un disolvente apropiado, impregnando a continuación con estas soluciones o suspensiones estructuras planas porosas (como tejidos, esteras de fibra o vallo-

- nes de fibra, y en especial esteras de fibra de vidrio o tejidos de fibra de vidrio), eliminando el disolvente por medio de una operación de secado y calentando por último en una prensa, preferentemente a 170 - 250° C y con presión de
5. 5 a 200  $\text{kp/cm}^2$ , los substratos así obtenidos. También es posible endurecer sólo preliminarmente los laminados en una prensa y acabar en un horno el endurecimiento de los productos así obtenidos, hasta alcanzar las propiedades de uso óptimas.
10. El procedimiento de este invento y los productos de poliadición preparables con él son utilizables sobre todo en los campos de la protección de superficies, de la electrotecnia, de los procesos de laminación, de la fabricación de materiales de espuma y de la construcción.
15. Especialmente para la fabricación de materiales de espuma puede procederse así:
- Para preparar la espuma, se añaden a las mezclas agentes propulsores que sean todavía sólidos a la temperatura del ambiente, pero que se descompongan a temperaturas más
20. altas. Pueden emplearse sulfonilhidracidas, como la *l*-bencensulfonilhidracida, la *p*-toluensulfonilhidracida o la hidracida de ácido 4,4'-oxi-dibencensulfónico, y además sustancias como las azodicarbonamidas o el alfa, alfa'-azoisobutironitrilo. De preferencia sirve de propulsor la azodicarbonamida. La densidad de las nuevas materias de espuma está
25. determinada en gran medida por la relación ponderal de la mezcla reaccional respecto al propulsor. De preferencia se emplea de 0,5 a 7 % de propulsor.

Para lograr una estructura de poros homogénea,

puede añadirse todavía una substancia tensioactiva, en cantidades de 0,1 a 1 % respecto a la cantidad global de la mezcla de reacción.

5. Los componentes de la reacción han de molerse lo más finamente posible y mezclarse homogéneamente antes de que se proceda a formar la espuma. Por ejemplo, pueden disolverse o suspenderse los materiales de partida en medios de punto de ebullición bajo, como fluorocarbonos, y después de formada una mezcla homogénea se elimina el medio por completo. Este método se recomienda sobre todo cuando uno de los componentes de la reacción tiene punto de fusión bajo, por lo que podría temerse que al moler se produjera aglutinación.

15. Para preparar los cuerpos moldeados de espuma endurecida se depositan las mezclas según este invento o los prepolímeros hechos de ellas, junto con el propulsor y la substancia tensioactiva, en un molde adecuado, que si es preciso puede cerrarse. La formación de la espuma, el moldeo y el endurecimiento se desarrollan en un horno a 80-20. 220°C, y preferentemente a 160°C.- 200°C. El cuerpo de espuma moldeado que resulta puede retirarse del molde cuando su forma es estable a la temperatura empleada. Si es preciso se le puede acabar de endurecer a la misma temperatura o a temperatura más alta, para conseguir así propiedades de uso 25. más ventajosas.

Los nuevos cuerpos de material espumoso pueden utilizarse con mayor ventaja en todos los lugares donde se necesite un material de forma espumosa dotado de gran termoestabilidad, gran estabilidad de la forma en caliente y

- asimismo buenas propiedades dieléctricas y alta capacidad de adhesión, aún a temperaturas elevadas. Se los puede emplear además en todos los casos en que el trabajo de los materiales de espuma actuales de alta termoestabilidad tropieza con dificultades considerables en el moldeo y en la elaboración.
- 5.

Otro objeto de este invento son también mezclas termoendurecibles, de almacenamiento estable, caracterizadas por contener :

10. a) poliamidas que contienen en la molécula a lo menos dos veces un radical de la fórmula general



25. en la que
- D significa un radical divalente que contiene un enlace doble de carbono-carbono;
- b) fenoles polivalentes y
- c) los compuestos básicos correspondientes.

20. En el caso de estas mezclas endurecibles se trata preferentemente de polvos mixtos. Estos se obtienen de la manera más favorable molturando o remolturando juntos los componentes sólidos individuales, por medio de un equipo molturador de acción intensa (por ejemplo, molinos de bolas). De la mezcla pulverulenta (que en muchos casos puede utilizarse tal como está) puede sin embargo prepararse
25. también de manera conocida, por tableteado, por granulación estructural o por métodos semejantes, un material que contiene trozos grandes, muy apropiado, por ejemplo, para los procesos de prensado en caliente.

PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA PARA EL PROCEDIMIENTO DE ESTE INVENTO

---

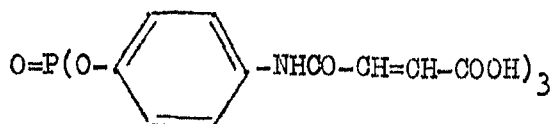
I. Preparacion de la novolaca F

5. Se calientan a 90° C en un matraz de sulfonación provisto de agitador, termómetro interno y refrigerador de reflujo 940 g de fenol (10 moles). En la fusión resultante se instilan en el curso de 2 1/4 horas 25 g de ácido oxálico (0,28 moles) disueltos en 780 g de formaldehído al 30 % (7,8 moles).
10. Después de 8 horas de condensación consecutiva a la misma temperatura, se separan por destilación con presión reducida (empezando por 760 Torr y hasta 17 Torr) y temperatura creciente el agua originada durante la reacción y el fenol no transformado, pasando por un refrigerador descendente. La temperatura interna de 160° C que se alcanza al final es mantenida hasta que ya no existen más porciones volátiles y el ácido oxálico introducido está descompuesto por completo.
15. Se obtienen 862 g de novolaca, que se vuelve dura después del enfriamiento. Aspecto: amarillo, límpido. Esta novolaca tiene un punto de reblandecimiento de 108° C y un peso molecular medio de 700.
- 20.

II. Preparacion de una tris-imida de la fórmula VII

25. a) En un matraz provisto de agitador y termómetro se depositan 294 g (3,0 moles) de anhídrido maleico, disueltos en 800 cc de dioxano. Se instila en esta solución, a 10-20°C y en el curso de 4 a 5 horas, una solución de 371 g (1 mol) de fosfato de tris-(4-aminofenilo) disueltos en 2,5 litros de dioxano. Terminada la instilación, se agita

por 1 1/2 horas todavía y luego se separa por filtración el producto de la reacción, se le lava con cloroformo y se le seca. Se obtienen 669 g de una substancia amarillenta, con punto de fusión de 127 a 130° C. Esta substancia tiene, según los datos analíticos, la estructura siguiente :



10.

b) En un matraz provisto de agitador y termómetro se depositan 85 g de acetato sódico y 1,1 litros de anhídrido acético y se calienta a 60° C por medio de un baño de aceite. Se añaden a esta solución, en porciones y durante 30

15.

minutos, 954 g del ácido tris-maleinimídico preparado según a), efectuando la adición de modo que la temperatura de la reacción no supere los 90° C. Terminada la adición, se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y a continuación se instila en el producto de la reacción, que en parte

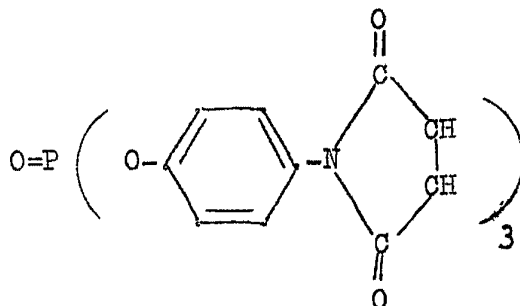
20.

ha cristalizado, una mezcla de 2 litros de isopropanol y 0,7 litros de agua. Se separa por filtración la substancia precipitada, se la exime de ácidos lavándola con isopropanol y con agua y se la seca. Se obtienen 532 g de una substancia con punto de fusión de 173,5 a 177° C, que se

25.

según los datos analíticos es la tris-maleinimida del fosfato de tris-(4-aminofenilo), con la fórmula estructural siguiente :

5.



EJEMPLOS DE REALIZACION

EJEMPLO 1

10. Se mezclan bien 77,4 g (0,127 moles) de fosfato de tris-fenilmaleinimida, 21,65 g (0,095 moles) de bisfenol A y 0,99 g (alrededor de 1 % en peso respecto a la cantidad total de los componentes en reacción) de tetrametildiaminodifenilmetano. Se funde la mezcla en un matraz redondo, a
15. 180° C y presión de unos 15 Torr, se la vierte en un molde de 150 x 150 x 4 mm y se la calienta durante 14 horas a 190° C. Luego se endurece durante 4 horas a 220°C. Los índices de las propiedades están expuestos en la Tabla 2.

EJEMPLOS 2 a 4

20. En los ejemplos que siguen se procede también por el método de colada, de manera análoga a la del Ejemplo 1, sólo que se introducen en parte otros componentes de reacción y que las proporciones cuantitativas de éstos están variadas. En la tabla I se expone una sinopsis de los componentes de reacción y las cantidades introducidas de éstos.
- 25.

EJEMPLOS 5 y 6 (Ejemplos de comparación)

En estos ejemplos se procede según la doctrina

técnica de la patente francesa núm. 1.555.564 (igualmente con empleo del método de colada). Las proporciones cuantitativas están asimismo comprendidas en la Tabla I, y los resultados de los ensayos se exponen en la Tabla 2. El endurecimiento de la mezcla reaccional se realizó de la manera siguiente: 1 1/2 horas a 140° C, 1 1/2 horas a 160° C, 1 1/2 horas a 180° C y 1 1/2 horas a 200° C.

Discusión de los Ejemplos 1 a 6 y de los resultados de los ensayos

10. De las Tablas 1 y 2 se desprende que los polia - ductos preparados por el procedimiento de este invento (Ejemplos 1 a 4) presentan en todos los casos mejor estabilidad de la forma en caliente que los poliaductos que se prepararon según la patente francesa nº 1.555.564 (Ejemplos 5 y 6).

15. TABLA 1

Ej.	Poliamida incluida			Fenol polivalente incluido			Catalizador incluido		
	Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad	
		g	moles		g	moles		g	% en peso
1	tris-fenil maleinimidofosfato	77,4	0,127	Bisfenol A	21,65	0,095	tetrametil diaminodifenilmetano	0,99	1
2	N,N'-p,p'-difenilmetan-bis-maleinimida	68,0	0,19	"	21,65	0,095	"	4,5	5
3	"	58,0	0,19	"	21,65	0,095	"	9,0	10
4	"	71,6	0,20	"	22,8	0,1	"	9,4	10
				Poliamina incluida					
				Tipo	Cantidad				
					g	moles			
5	"	72,0	0,20	4,4'-diaminodifenilmetano	19,8	0,10	ningún catalizador suplementario		
6	"	106,4	0,30	"	13,6	0,12	"		

TABLA 2

Ejem- plo	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 ** °C
5.	1 9,13	no determinada	242
	2 11,63	" "	264
	3 12,55	" "	233
	4 11,19	" "	237
10.	5 9,2	6,9	209
	6 11,3	9,9	224

\* VSM = Normas de la Unión de Industriales Suizos

\*\* ISO/R = Normas de la Internacional Standard Organisation/Recommendation

15.

EJEMPLO 7

20.

Se mezclan conjuntamente y se funden en una amasadora de artesa doble calentada a 100°C 2 partes en peso de bismalein-diimido-difenilmetano con 1 partes en peso de resina de fenol-novolaca (9,4 equivalentes de hidróxido por kg; punto de fusión = 90°C según Kofler), 0,03 partes en peso de 2-etilimidazol, 6,9 partes en peso de cuarzo en polvo, 0,03 partes en peso de cera OP (cera de Montana parcialmente esterificada, de la firma Hoechst, de Alemania) y 0,04 partes en peso de hollín de gas. Cuando la viscosidad de la masa ha subido ya visiblemente, se enfría el prepolímero resultante y se le desmenuza. Con el producto, de buen derrame, se forman tabletas, que se precientan con alta frecuencia a 70°C y se elaboran a 180°C en moldes de prensa. Se mide una resistencia a la flexión

25.

de 8,5 kp/mm<sup>2</sup> y una estabilidad de la forma en caliente de 195°C. La constante de dielectricidad (10<sup>3</sup> Hz) es a la temperatura ambiente de 4,5, a 100°C de 4,7, a 150°C de 5,0 y a 200°C de 5,4.

5.

EJEMPLO 8

Se calientan en un vaso de precipitados 2 partes en peso de bismalein-diimido-difenilmetano (5,02 enlaces dobles por kg) a 150°C y luego se les mezclan 1,1 partes en peso de cresol-novolaca (9,5 equivalentes de hidróxido por kg; punto de fusión = 75°C). Se vierte la mezcla sobre una hoja de celofana, se la enfría y se desmenuza el producto resinoso resultante, que tiene un punto de fusión de 82°C.

10.

3 partes en peso de este aducto previo se muelen durante 8 horas en un molino de bolas junto con 0,10 partes en peso de acelerador (25% en peso de imidazol fundido conjuntamente con 75% en peso de resina de fenol-novolaca) y 6,9 partes en peso de caolín chamotizado. Con el polvo resultante se forman tabletas, las cuales se precalientan a 80°C y se prensan a 190°C. Las propiedades de las piezas prensadas son: Resistencia a la flexión, 9,2 kp/mm<sup>2</sup>; estabilidad de la forma en caliente, 205°C; absorción de agua en 24 horas a 23°C, 0,05% en peso; resistencia específica, 3,5 · 10<sup>15</sup> ohmios · cm.

15.

20.

25.

EJEMPLO 9

Se funden conjuntamente a 160°C 2 partes en peso de bismalein-diimido-difenilmetano y 0,3 partes en peso de resina de novolaca (9,5 equivalentes de hidróxido por kg) y se mantiene dicha temperatura hasta que después del en-

friamiento se origina un aducto resinoso sólido. Se enfría rápidamente la resina obtenida y se la desmenuza. El punto de fusión, según Kofler, es de 76°C.

5. 2,3 partes en peso de este aducto se muelen con 0,7 partes de cresol-novolaca (9,5 equivalentes de hidróxido por kg), 2,0 partes en peso de fibra de vidrio molida, 4,9 partes en peso de cuarzo Novoculite, 0,02 partes en peso de hollín de gas, 0,05 partes en peso de cera OP y 0,03 partes en peso de 2-etilimidazol, en un molino de bolas y durante 10 horas. Luego se precalientan las tabletas prensadas con la masa de prensa pulverulenta y se las comprime por el procedimiento de transferencia en moldes de prensa calentados a 180°C.

15. Las piezas prensadas presentan las propiedades siguientes: Resistencia a la flexión, 10,80 kp/mm<sup>2</sup>. Estabilidad de la forma en caliente, 214°C. Constante de dielectricidad (10<sup>3</sup> Hz), 4,1. Resistencia al paso eléctrico, 1.10<sup>16</sup> ohmios·cm.

#### EJEMPLOS 10 a 19

20. En estos ejemplos se procede de la manera siguiente: Se funde a 180°C y 5 Torr la polimaleinimida respectiva con el fenol respectivo en presencia del catalizador respectivo y se cuele la fusión en el molde descrito en el Ejemplo 1. Luego se calienta durante 4 horas a 140°C, durante 7 horas a 190°C y durante 7 horas a 220°C.

25. En la Tabla 3 se expone una sinopsis de los productos de partida, con sus cantidades, de los diversos ejemplos; y en la Tabla 4, los resultados de los ensayos.

TABLA 3

Ej.	Polimida	g		moles		Polifenol	g		moles		Catalizador	g	%en peso
5.	10	N, N-p, p-di fenilmetan -bis-malei nimida	71,6	0,2	novolaca F	21,4	0,02	TMDM	0,93	1			
	11	"	68,0	0,19	bisfenol A	21,7	0,095	TMDM	4,5	5			
	12	"	68,0	0,19	"	21,7	0,095	HMTA	0,5	0,6			
	13	"	68,0	0,19	"	21,7	0,095	HMTA	1,0	1,2			
10.	14	"	78,01	0,22	resorcina	11,99	0,109	TMDM	4,5	5			
	15	"	68,26	0,191	bisfenol A	21,74	0,096	TEDA	0,27	0,3			
	16	"	78,01	0,22	hidroqui- nona	11,99	0,109	TMDM	4,5	5			
	17	"	68,26	0,191	bisfenol A	21,74	0,096	BIA	0,05	0,05			
	18	"	71,6	0,20	"	22,8	0,10	TRAA	9,4	10,0			
15.	19	bis-malei- nimida del éter N, N- -p, p-dife- nilico	39,0	0,108	"	12,34	0,05	TMDM	2,57	5			

Abreviaturas: TMDM: tetrametildiaminodifenilmetano

HMTA: hexametilentetramina

20.

TEDA: trietilendiamina

BIA : bencimidazol

TRAA: triamilamina

TABLA 4

25.

Ejem- plo	Resistencia a la flexión (VSM 77103) en kg/mm <sup>2</sup>			Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) °C
	primitiva- mente	al cabo de 10 días a 270° C	o sea alte- ración por centual	
10	8,58	-		276
11	13,77	11,71	-15,1	274

TABLA 4 (cont.)

Ejem- plo	Resistencia a la flexión (VSM 77103) en kg/mm <sup>2</sup>			Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) °C
	primitiva- mente	al cabo de 10 días a 270° C	o sea alte ración por centual	
5. 12	10,26	11,20	+ 9,1	299
13	10,47	-		300
14	11,09	-		300
15	11,49	12,36	+ 7,6	278
10. 16	8,80	-		300
17	8,15	-		267
18	11,19	-		237
19	10,80	-		283

EJEMPLO 20

15. Se mezclan bien 57,3 g (0,16 moles) de N,N'-p,p'-  
-difenilmetan-bis-maleinimida, 14,6 g (0,064 moles) de bis  
fenol A y 12,7 g (0,064 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano,  
se funde en un matraz redondo a 180°C y unos 5 Torr, se  
vierte en un molde de 150 x 150 x 4 mm, se calienta durante  
20. 14 horas a 190°C y se endurece finalmente durante 4 horas  
a 220°C. Los índices de las propiedades están expuestos en  
la Tabla 6.

EJEMPLOS 21 a 30

25. En los ejemplos que siguen se procede de manera  
análoga a la del Ejemplo 1, sólo que se incluyen en parte  
otros componentes de reacción y las proporciones cuantita-  
tivas de los componentes son distintas. En la Tabla 5 se  
expone una sinopsis de los componentes de reacción y las  
cantidades incluidas.

Discusión de los ejemplos y los resultados  
de los ensayos

De las Tablas 5 y 6 se desprende que los poliaductos preparados según el procedimiento de este invento (Ejemplos 20 a 30) presentan en todos los casos mejor estabilidad de la forma en caliente que los poliaductos que se prepararon según la patente francesa 1.555.564 (Ejemplos 5 y 6). En la mayoría de los casos los productos preparados según este invento son también claramente superiores en la resistencia a la flexión y la resistencia a la flexión por impacto. En tales casos la superioridad en la estabilidad de la forma en caliente es muy marcada.

TABLA 5

Ej. nº	Poliimida incluida		Fenol polivalente incluido			Poliamina incluida			
	Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad	
		g	moles		g	moles o equiv.		g	moles
20	N, N'-p, p'- difenilme- tan-bis-me- leinimida	57,3	0,16	bisfenol A	14,6	0,064 moles	4,4'-diami- nodifenil- metano	12,7	0,064
21	"	57,3	0,16	hidroqui- nona	8,8	0,084 moles	"	12,7	0,064
22	"	63,0	0,176	"	15,5	0,141 moles	"	14,0	0,07
23	"	71,6	0,20	novolaca F	10,6	0,02 equiv.	"	9,9	0,05
24	"	68,0	0,19	"	16,1	0,03 equiv.	"	9,4	0,048
25	"	68,0	0,19	"	20,1	0,04 equiv.	"	9,4	0,048
26	"	62,7	0,175	"	9,3	0,017 equiv.	"	17,3	0,088
27	"	71,6	0,20	resina resólida	10,7	0,021 equiv.	"	9,9	0,05
28	"	71,6	0,20	bisfenol A	18,2	0,08 moles	"	8,0	0,04

TABLA 5 (cont.)

Ej. nº	Poliimida Tipo	incluida		Fenol polivalente incluido			Poliamina incluida		
		Cantidad		Tipo	Cantidad		Tipo	Cantidad	
		g	moles		g	moles o equiv.		g	moles
29	N, N'-p, p'- -difenilme- tan-bis-ma- leinimida	71,6	0,20	hidroqui- nona	11,0	0,10 moles	4,4'-diami- nodifenil- metano	8,0 0,04	
30	"	78,8	0,22	resina resólida	11,8	0,11 equiv.	"	2,19 0,011	
5	"	72,0	0,20	-	-	-	"	19,8 0,10	
6	"	106,4	0,30	-	-	-	"	23,6 0,12	

TABLA 6

15.

20.

25.

Ejem- plo	Resistencia a la flexión según VSM 77103 * kg/mm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión por im- pacto según VSM 77105 * cmkg/cm <sup>2</sup>	Estabilidad de la forma en ca- liente según ISO/R 75 ** °C
20	16,38	13,38	234
21	16,01	17,00	242
22	12,98	17,94	229
23	13,00	9,88	232
24	12,39	10,75	253
25	11,48	13,75	257
26	16,20	19,38	243
27	14,86	13,81	260
28	11,60	9,63	271
29	11,44	11,50	281
30	10,73	7,38	276
5	9,2	6,9	209
6	11,3	9,9	224

TABLA 6 (cont.)

Ejem- plo	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 ** °C
5.	9,2	6,9	209
6	11,3	9,9	224

\* VSM = Normas de la Unión de Industriales Suizos

\*\* ISO/R= Normas de la International Standard Organization/Recommendation.

EJEMPLO 31

Preparación del aducto:

Se calientan a 150°C en un vaso de precipitados 7 partes en peso de bismalein-diimido-difenilmetano. Se mezcla a la fusión 1 parte en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano y se mantiene la solución a la misma temperatura hasta que la viscosidad ha subido hasta el punto de que después del enfriamiento se origine un producto resinoso friable. Se vierte entonces la fusión en una placa plana y se la enfría rápidamente. Por último, se desmenuza el aducto sólido obtenido, que presenta un punto de reblandecimiento de 72°C (según Kofler).

Preparación de la masa para prensa

Se introducen en un molino de bolas para laboratorio 8 partes en peso del aducto junto con 2 partes en peso de una fenol-novolaca (9,5 equivalentes de hidroxilo por kg), 0,08 partes en peso de imidazol, 28 partes en peso de caolín chamotizado, 0,2 partes en peso de hollín de gas y 0,1 parte en peso de cera de Montana y se muele durante

10 horas.

- Se granula el producto obtenido, finamente pulverulento, y se forman tabletas. Las tabletas, precalentadas a 70°C, se elaboran por el método de transferencia en moldes de prensa calentados a 170°C. El tiempo de prensamiento es de 10 minutos. Se mide una resistencia a la flexión (VSM 77103) de 9,3 kg/mm<sup>2</sup>, una resistencia a la flexión por impacto (VSM 77103) de 4,5 cmkg/cm<sup>2</sup>, una estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) de 195°C (240°C después de 10 horas de endurecimiento a 200°C) y una resistencia al paso eléctrico de 5 · 10<sup>15</sup> ohmios · cm.

EJEMPLOS 32 a 37

- En estos ejemplos se procede de la manera siguiente: Se funde a 180°C y unos 5 Torr la polimaleinimida respectiva con el fenol respectivo y la poliamina primaria respectiva y se vierte la fusión en el molde descrito en el Ejemplo 1. Luego se calienta a 190°C durante 14 horas y a 220°C durante 4 horas.

- En la Tabla 7 se exponen los productos de partida de los diversos ejemplos y las cantidades de dichos productos; y en la Tabla 8, los resultados de los ensayos.

TABLA 7

Ej.	Polimida	g	moles	Polifenol	g	moles	Poliamina	g	moles
32	N,N-p,p-difenilmetan-bis-maleinimida	65,35	0,180	hidroquinona	10,04	0,091	éter diamidodifenílico	14,60	0,073
33	"	66,21	0,185	"	10,17	0,092	bencidina	13,61	0,074
34	"	73,70	0,206	-	-	-	4,4'-diamidodifenilmetano	16,30	0,082

TABLA 7 (cont.)

Ejem	Polimida	g	moles	Polifenol	g	moles	Poliamina	g	moles
(ejemplo de comparación)									
35	N,N-p,p-difenilmetan-bis-maleinimida	57,30	0,160	bisfenola	21,90	0,096	4,4'-diaminodifenilmetano	12,70	0,064
36	"	57,30	0,160	hidroquinona	8,80	0,080	"	12,70	0,064
37	"	63,00	0,176	"	15,50	0,140	"	14,00	0,070

TABLA 8

Ejemplo nº	Resistencia a la flexión (VSM 77103) en kg/mm <sup>2</sup>			Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) cmkg/cm <sup>2</sup>	Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75°C) °C
	primitivamente	al cabo de 10 días a 270°C	o sea alteración porcentual		
15.					
32	13,49			13,85	257
33	8,02			6,29	267
34	14,10	8,54	-39		
(ejemplo de comparación)					
20.					
35	15,83	12,69	-20		
36	13,84	11,64	-16		
37	16,79	11,19	-33		

EJEMPLO 38

25. Después de moler los componentes en un molino de bolas, se preprolongó a 120°C en una amasadora, durante 5 horas, una mezcla constituida por 204 g de bismaleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano, 66,1 g de bisfenol A, 13,5 g de N,N,N',N'-tetrametildiaminodifenilmetano y 2,8 g de un es-

tabilizador de espuma a base de silicona (Si 3193).

5. A continuación se añadieron a esta mezcla 11,2 g de azodicarbonamida (propulsor). Se amasó por 10 minutos todavía, se enfrió y se desmenuzó el producto así obtenido, que en estado de polvo muestra un aspecto muy homogéneo.

10. Para preparar materias de espuma, se depositan 14 partes en peso de este polvo en un molde precaldeado a 140° C. Se cierra el molde y se le mantiene durante 3 horas a dicha temperatura. A continuación se realiza todavía un endurecimiento de 1 hora a 180° C.

Se obtiene así un cuerpo espumoso de superficie lisa y densidad de 0,4 g/cm<sup>3</sup>. Después de cortar la espuma queda de manifiesto que tiene una estructura porosa fina y regular.

15. EJEMPLO 39

20. Después de añadirle 1 % en peso de un agente tensioactivo (Si 3193), se amasa a 120° C una mezcla constituida por 0,2 moles de bis-maleinimida de N,N'-4,4'-difenilmetano y 0,023 equivalentes (equivalentes de OH) de fenol-novolaca con un contenido de OH de 3,1 % en peso.

Se aumenta la temperatura en la amasadora hasta 150° C y se la mantiene a este nivel durante 15 minutos.

25. A continuación se enfría la mezcla hasta 120° C y se añade 4 % en peso de azodicarbonamida. Se amasa por 10 minutos todavía a dicha temperatura y se enfría. La duración total de la operación de amasadura es por tanto de 35 minutos. Después de desmenuzar hasta polvo en un molino de bolas la mezcla así obtenida, ésta muestra un aspecto muy homogéneo.

- 7 g del polvo se depositan en un pequeño molde de hierro, precalentado a 160° C. Se endurece en las condiciones siguientes: 1 hora a 160° C + 1 hora a 180° C. Se obtiene así una materia espumosa que presenta una densidad de 0,2 g/cm<sup>3</sup> y que además tiene una estructura porosa muy fina y regular.
- 5.

EJEMPLO 40

- Se amasa una mezcla constituida por 1 mol de bis-maleinimida de N,N',4,4'-difenilmetano, 0,4 moles de bisfenol A y 0,4 moles de diaminodifenilmetano con 1 % en peso de estabilizador de la espuma a base de silicona (Si 3193) y 4 % en peso de azodicarbonamida.
- 10.

- Las condiciones para la operación de amasadura son: 25 minutos a 120° C. La mezcla resultante se muele en un molino de bolas, con lo que se obtiene un polvo que tiene un aspecto muy homogéneo.
- 15.

Se obtienen materiales de espuma con estructura de poros homogénea observando para la formación de la espuma las condiciones siguientes :

- 20.
- |    |                            |                                   |
|----|----------------------------|-----------------------------------|
| A. | 1 h/160° C + 45 min/180° C | densidad : 0,3 g/cm <sup>3</sup>  |
| B. | 1 h/160° C + 45 min/180° C | densidad : 0,25 g/cm <sup>3</sup> |
| C. | 1 h/160° C + 45 min/180° C | densidad : 0,15 g/cm <sup>3</sup> |
| D. | 1 h/160° C + 45 min/180° C | densidad : 0,1 g/cm <sup>3</sup>  |

REIVINDICACIONES

25. 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 18047/73 del 21 de diciembre de 1973 y nº 18048/73 del 21 de diciembre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de productos de poliadicción provistos de grupos imídicos, caracterizado por hacerse reaccionar poliimidias que contienen en la molécula dos veces a lo menos un radical de la fórmula general

5.



en la que

D significa un radical divalente que contiene un enlace doble de carbono-carbono,

10.

con fenoles polivalentes, en presencia de compuestos básicos y a temperatura entre 50 y 280° C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse transcurrir preferentemente la reacción a temperaturas de 150 a 250° C.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse poliimidias con radicales de la fórmula (I) en los que D denota un radical divalente de la fórmula

20.



donde

25.

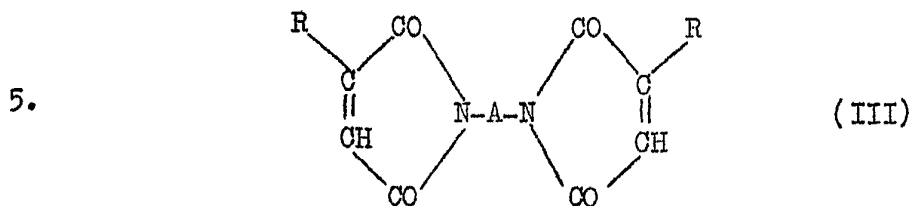
R significa hidrógeno o metilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse poliimidias que contiene el radical de la fórmula (I) dos o tres veces en la molécula.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,

433165

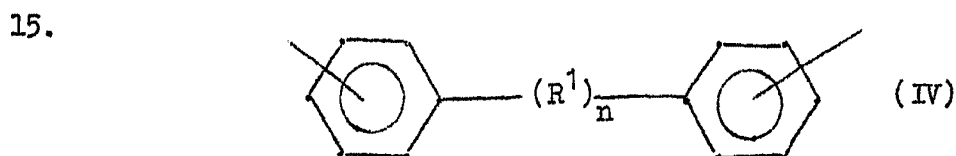
caracterizado por utilizarse en calidad de poliimida un compuesto de la fórmula general



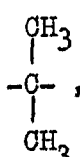
en la que

10. A significa un radical orgánico divalente con 2 a 30 átomos de carbono.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por utilizarse especialmente en calidad de poliimida un compuesto de la fórmula general



en la que

20. R<sup>1</sup> denota uno de los radicales -CH<sub>2</sub>-, , -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -S- y

y

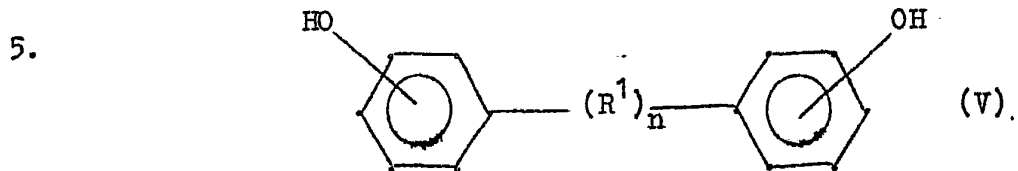
n es 0 ó 1.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por utilizarse particularmente en calidad de poliimida la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse en calidad de fenol polivalente la hidroquinona o la resorcina.

433165

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse en calidad de fenol polivalente un compuesto de la fórmula



10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por utilizarse particularmente bisfenol A.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse en calidad de fenol polivalente una novolaca.

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse en calidad de compuesto básico un catalizador.

20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por participar los catalizadores básicos en concentración de 0,1 a 10 % en peso respecto a la cantidad global de los componentes que reaccionan.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque preferentemente participan los catalizadores en concentración de 0,5 a 5,0 % en peso.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por seleccionarse, en calidad de catalizadores, aminas terciarias, secundarias o mixtas terciariosecundarias.

16.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por hacerse reaccionar la poliimida respec-

433165

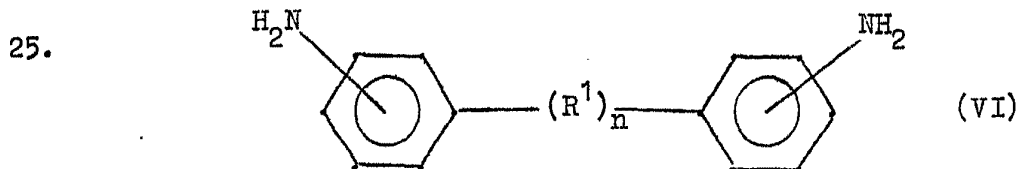
tiva con el fenol polivalente respectivo en tal proporción cuantitativa que por 1 equivalente de poliimida entren de 0,3 a 1 equivalentes de fenol polivalente.

5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por participar en calidad de compuestos básicos poliaminas primarias, en tal proporción cuantitativa que por 1 equivalente de poliimida entren tanto fenol polivalente y tanta poliamina primaria que la suma de las dos últimas sustancias importe de 0,4 a 1,5 equivalentes y la
10. relación de equivalentes del fenol polivalente a la poliamina sea de 0,5 : 1 a 4 : 1.

15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por dejarse transcurrir la reacción en proporción cuantitativa tal que la relación de equivalentes del fenol polivalente a la poliamina sea de 1:1 a 4:1.

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por participar selectivamente en calidad de poliamina primaria una amina aromática o una amina aralifática, diprimaria o triprimaria, con 2 a 40 átomos de carbono.

20.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por utilizarse especialmente en calidad de poliamina primaria un compuesto de la fórmula



433165

- 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por utilizarse particularmente 4,4'-diaminodifenilmetano.
5. 22.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por dejarse transcurrir la reacción en presencia de catalizadores básicos que se diferencian de los productos originados durante la reacción, en concentración de 0,2 a 10 % en peso respecto a la cantidad global de los componentes en reacción.
10. 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por seleccionarse en calidad de catalizadores aminas terciarias, secundarias o mixtas terciosecundarias.
15. 24.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por participar los catalizadores en concentración de 0,5 a 5 % en peso.
20. 25.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por partirse de una composición reaccional que además de las poliimididas contiene al mismo tiempo fenoles polivalentes y poliaminas primarias.
25. 26.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por dejarse transcurrir primeramente la reacción de la poliimida respectiva con el fenol polivalente respectivo en presencia de un catalizador, total o parcialmente, y luego la reacción de la composición reaccional así obtenida con la poliamina primaria respectiva o la reacción final.
- 27.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por dejarse transcurrir primeramente la

433165

reacción de la poliimida respectiva con la poliamina primaria respectiva, total o parcialmente, y luego la reacción de la composición reaccional así obtenida con el fenol polivalente respectivo o la reacción final.

5. 28.- Procedimiento para la preparación de productos de poliadición provistos de grupos imídicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10. Madrid, a 20 de diciembre de 1974.

p.a.

J A I M E S E R N  
P. P.  
Firmado: JCSSE L. MCRA

MLA.