

433.169

Int. Cl.:	C08G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS 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 1.555.564 se describe la poliadición de N,N'-bis-maleinimidas con diaminas primarias y el endurecimiento de estos preaductos 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 comparativa-

mente 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

5. inconvenientes.

En la patente norteamericana 3.741.942 se reivindican productos de poliadición a base de bis-maleinimidas y ditiolos orgánicos. Llama la atención que los ejemplos se limiten a los polímeros que se prepararon por poliadición de ditiolos alifáticos con las maleinimidas. Estos poliaductos conocidos y el procedimiento para prepararlos presentan todas las grandes desventajas que son características de los polímeros sulfurosos. Cabe señalar en especial el fuerte y molesto olor de los ditiolos y la acción tóxica de éstos. Dado que también surgen molestias análogas en la combustión y la descomposición a alta temperatura de estos poliaductos sulfurosos, 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 y de aviones. Como otro inconveniente de estos productos merece señalarse que las temperaturas de reblandecimiento no superan los 110 a 170° C.

10.

15.

20.

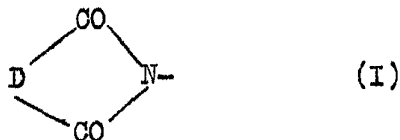
Misión de este invento es crear productos de poli-condensación a base de polimaleinimidas provistos de grupos imídicos, que no presentan los inconvenientes de los poliaductos a base de polimaleinimida conocidos hasta ahora y que pueden prepararse sin manipulación de materias nocivas para la salud y sin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

25.

Objeto de este invento es un procedimiento para

la preparación de productos de poliadición provistos de grupos imídicos, caracterizado por hacerse reaccionar poliimidadas 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 ácidos policarboxílicos, en presencia de compuestos básicos y a temperaturas entre 50 y 280° C.

15. Según una modalidad preferida (C) del invento, se utilizan como compuestos básicos catalizadores. En tal caso las poliimidadas y los ácidos policarboxílicos se incluyen preferentemente en cantidades tales que por 1 equivalente de poliimida entren de 0,3 a 1 equivalentes de ácido policarboxílico.

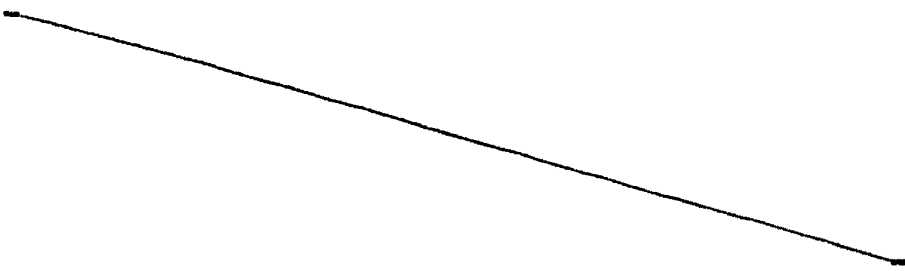
20. En calidad de catalizadores básicos son especialmente aptas, según esta modalidad preferida del invento, las aminas terciarias, secundarias y primarias o las aminas que contienen varios grupos amínicos de carácter diferente (por ejemplo, aminas mixtas terciario-secundarias). Estos catalizadores amínicos pueden 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 sustancias siguientes: dietilamina, tributilamina, trietilamina, triamilamina, bencilamina, N-metilpirrolidina, tetrametil-

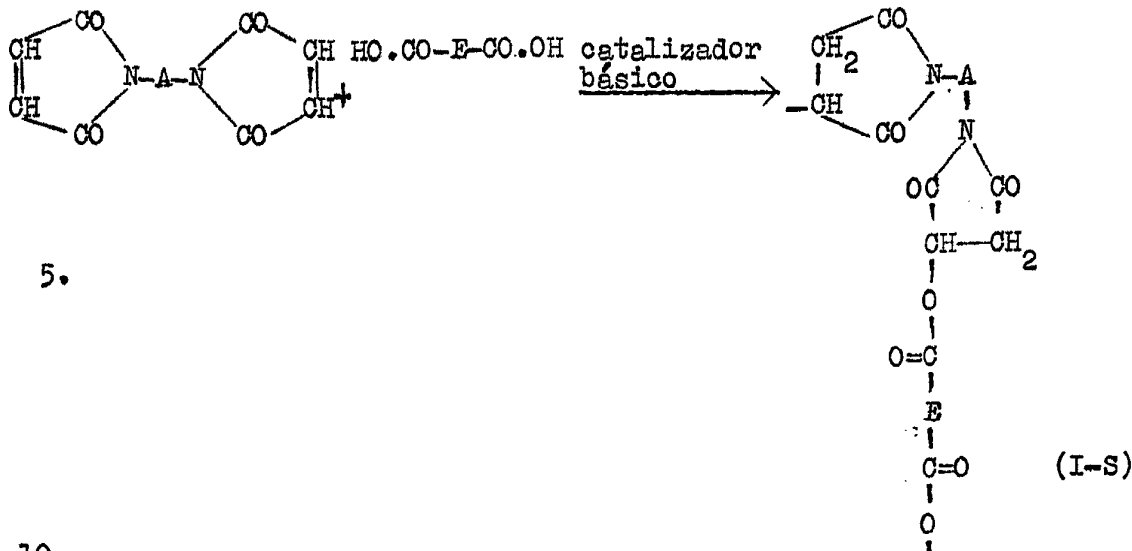
25.

diaminodifenilmetano, quinolina, N,N-disobutilaminoacetonitrilo, N,N-dibutilaminoacetonitrilo, imidazol, bencimidazol y sus homólogos.

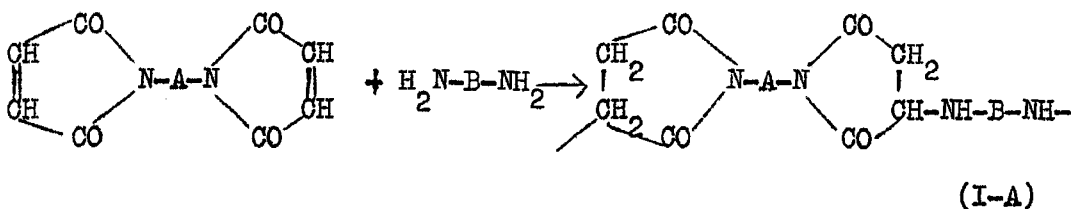
5. Los catalizadores deberían hallarse en concentración de 0,1 a 10 % en peso, y preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, en la mezcla reaccional; estos porcentajes de peso se refieren a la cantidad global de los componentes de partida reaccionantes.

10. Otra modalidad preferida (D) de este invento la constituye la inclusión de poliaminas primarias como compuestos básicos, en cuyo caso se actúa de modo que por 1 equivalente de poliimida entren tanto ácido policarboxílico y tanta poliamina primaria que la suma de las dos últimas sustancias importe de 0,3 a 1,5 equivalentes y que la relación de equivalentes del ácido policarboxílico a la poliamina sea de 1:4 a 4:1. De preferencia, la relación de equivalentes del ácido policarboxílico a la poliamina debe ser de 1:4 a 4:1.

15. La poliadición de este invento se basa total o parcialmente en una nueva ligadura de poliimida y ácido policarboxílico según la ecuación química siguiente (I-S), en la que para simplificar se incluyen reactivos difuncionales y una bis-maleinimida;
- 20.
- 



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



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

25. 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 poliimididas 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.

5.

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-S) anterior,

10.

Por el procedimiento del invento que aquí se expone se obtienen macropolímeros que presentan extraordinaria estabilidad térmica y al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas. Ha resultado muy sorprendente que la nueva ligadura según la ecuación (I-S), eventualmente junto con el desarrollo reaccional según la ecuación (I-A), condujera a este favorable resultado.

15.

La mayoría de las poliimididas utilizables según este invento están extensamente descritas en la literatura. Su síntesis puede realizarse por los métodos descritos en la patente norteamericana 3.010.290 y en la patente británica 1.137.592, mediante reacción de las diaminas respectivas con los anhídridos dicarboxílicos insaturados.

20.

25.

Según este invento son incluíbles, entre otras materias, todas las poliimididas que se han reseñado ya en la patente francesa 1.555.564. Son especialmente aptas las maleimididas, o sea las poliimididas de la fórmula (I) en que D significa el radical divalente de la fórmula



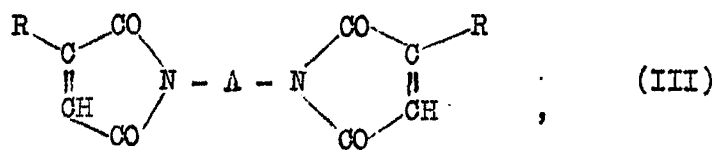
5. donde

R denota hidrógeno o metilo.

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

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

15.

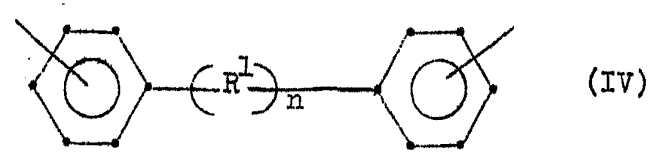


20. en la que

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

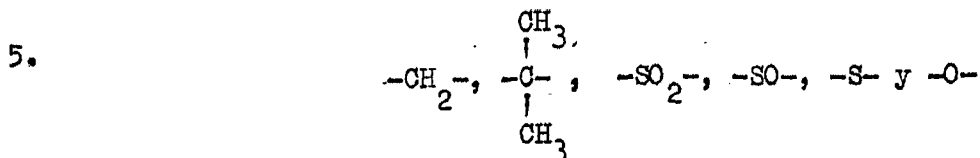
El radical A de la fórmula (III) corresponde preferentemente a la fórmula

25.



en la que

$\overset{1}{R}$ denota uno de los radicales



y

\underline{n} es 0 ó 1.

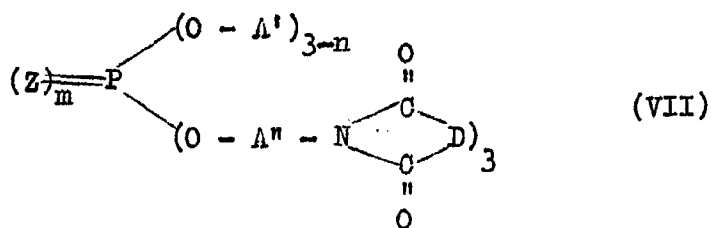
10. Como ejemplos especiales de polimida conocidas que son apropiadas para el procedimiento de este invento cabe reseñar las substancias siguientes:

- la N,N'-etilen-bis-maleinimida
- la N,N'-hexametilen-bis-maleinimida
- la N,N'-m-fenilen-bis-maleinimida
- 15. la N,N'-p-fenilen-bis-maleinimida
- 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
- 20. la N,N'-4,4'-diciclohexilmetan-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
- 25. 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-hidantoin-bis-maleinimida

5. 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'-hexametilen-bis-dimetil-maleinimida
 la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-dimetilmaleinimida y
 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:

10.



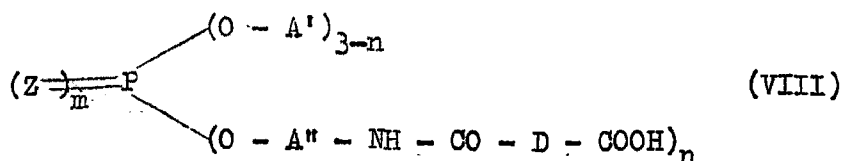
15.

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 sulfónico;
- D significa el radical ya definido antes;
- Z significa un átomo de oxígeno o de azufre;
- m significa los números 1 ó 0;
- 20.
- y
- n significa los números 2 ó 3.

25.

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



5. 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 en
10. 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 2.444.536 y la patente británica 1.027.059.
15. Ejemplos de tales maleinimidas nuevas apropiadas para el procedimiento de este invento son:
- 1a N,N'-bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-fosfato
 - 1a N,N'-bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-tiofosfato
 - 20. 1a N,N',N''-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato y
 - 1a N,N',N''-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-tiofosfato.
25. De acuerdo con el invento es posible emplear también mezclas de dos o más de todas las poliimidas citadas antes.

En concepto de ácidos policarboxílicos se utilizan preferentemente ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos. Tienen buena aptitud los ácidos dicarboxílicos alifáticos

con un total de 4 a 10 átomos de C en la molécula, como, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido 2,2,4-trimetiladípico, el ácido 2,4,4-trimetiladípico, el ácido pimélico y el ácido sebásico. Tienen

5. aptitud especialmente buena los ácidos dicarboxílicos, en particular el ácido adípico y el ácido sebásico.

Otros ácidos policarboxílicos utilizables para el procedimiento de este invento son también los ácidos aromáticos y cicloalifáticos, como los ácidos ftálicos, los ácidos ftálicos substituídos y los ácidos ciclohexildicarboxílicos.

10.

También pueden utilizarse de acuerdo con este invento los ácidos policarboxílicos.

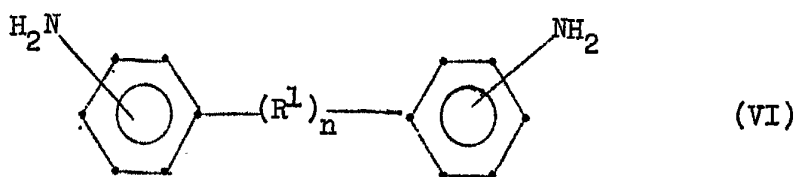
Todos los ácidos policarboxílicos citados aquí como materias de partida apropiadas para el procedimiento de este invento son conocidos desde hace mucho tiempo por los expertos y por lo tanto huelga extenderse sobre su obtención.

15.

Según la modalidad preferida (D) 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

20.

25.



en la que

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

5. 1.555.564. En detalle cabe señalar las siguientes poliaminas aptas para el procedimiento del invento:
- 1,2,4-triaminobenceno
 - 1,3,5-triaminobenceno
 - 2,4,6-triaminotolueno
 - 10. 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
 - 15. 2,4,4'-triaminodifenilmetano
 - 2,4,4'-triaminodifenilsulfona
 - 2,4,4'-triaminobenzofenona
 - 2,4,4'-triamino-3-metil-difenilmetano
 - N,N,N-tri-(4-aminofenil)-amina
 - 20. tri-(4-aminofenil)-metano
 - fosfato de tri-(4-aminofenilo)
 - fosfito de tri-(4-aminofenilo)
 - tiofosfato de tri-(4-aminofenilo)
 - 3,5,4'-triaminobenzanilida
 - 25. melamina
 - 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona
 - 1,2,4,5-tetraaminobenceno
 - 2,3,6,7-tetraaminonaftalina
 - 3,3'-diaminobencidina

- éter 3,3',4,4'-tetraaminofenílico
3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano
3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona
3,5-bis-(3,4'-diaminofenil)-piridina
5. 4,4'-diamino-diciclohexilmetano,
1,4-diamino-ciclohexano
m-fenilendiamina
p-fenilendiamina
4,4'-diamino-difenil-metano
10. bis-(4-aminofenil)-2,2-propano
éter 4,4'-diamino-difenílico
4,4'-diaminodifenilsulfona
1,5-diaminonaftalina
m-xilidendiamina
15. p-xililendiamina
etilendiamina
hexametilendiamina
bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetil-hidantoína y
fosfato de 4,4'-diaminotrifenilo.

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

25. 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 1.430.977 y 1.481.932.

De acuerdo con el invento pueden utilizarse también

mezclas de varias poliaminas.

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.

5. Siempre que el procedimiento se lleve a cabo en fusión completa, resultan especialmente aptas temperaturas de 150 a 220° C, de preferencia alrededor de 220° C. En cambio, en solución son aplicables también temperaturas mas bajas; por ejemplo, de 50° a 150° C.

10. En concepto de disolventes apropiados cabe reseñar por ejemplo las substancias siguientes:

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

20. En muchos casos, sobre todo cuando se usan mezclas de substancias relativamente poco reactivas o en la poliadición en solución a temperaturas más bajas, resulta también conveniente, en la modalidad (D), acelerar la reacción valiéndose de catalizadores básicos. Deben emplearse

25. prácticamente los mismos catalizadores ya reseñados antes. 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).

5. 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.

10. En general, para la realización del procedimiento (D) de este invento se parte de mezclas reaccionales que además de las poliimidas contienen al mismo tiempo ácidos policarboxílicos y poliaminas primarias.

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

20. 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 ácido policarboxílico respectivo y eventualmente con la poliamina primaria restante.

25. 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 prepolímero, 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 (C).

La preparación según este invento de los productos de poliadición provistos de grupos imídicos se efectúa normalmente con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, estructuras planas, laminados, adherencias o materias de espuma. Para ello pueden agregarse a las masas endurecibles los suplementos que están en uso en la tecnología de las materias sintéticas indurecibles, como materias de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de desmolde u materias ignífugas. En concepto de materias de relleno 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 desmolde pueden servir, por ejemplo, diversas ceras, el estearato de zinc o de calcio, etc.

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 también por el método de prensado en caliente, con empleo de una prensa. La mayoría de las veces basta calentar brevemente a tem-

peraturas de 170 a 250°C, con presión de 1 a 200 kp/cm², y endurecer por completo fuera de la prensa los moldeados así obtenidos.

El procedimiento de este invento puede realizarse

5. 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 vellones de fibra, y en especial esteras de fibra de vidrio o tejidos de
10. 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 a 200 kp/cm², los substratos así obtenidos. También es posible endurecer sólo preliminarmente los laminados en una prensa y acabar en
15. un horno el endurecimiento de los productos así obtenidos, hasta alcanzar las propiedades de uso óptimas.

- 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 electro-
20. tecnia, de los procesos de laminación, de la fabricación de materiales de espuma y de la construcción.

Especialmente para la fabricación de materiales de espuma puede procederse así:

- Para preparar la espuma, se añaden a las mezclas
25. agentes propulsores que sean todavía sólidos a la temperatura del ambiente, pero que se descompongan a temperaturas más altas. Pueden emplearse sulfonilhidracidas, como la bencensulfonilhidracida, la p-toluensulfonilhidracida o la hidracida de ácido 4,4'-oxi-dibencensulfónico, y además substancias

como las azodicarbonamidas o el alfa, alfa'-azoisobutironitrilo. De preferencia sirve de propulsor la azodicarbonamida. La densidad de las nuevas materias de espuma está 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.

5.

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.

10.

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.

20.

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 - 220° C, y preferentemente a 160 - 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

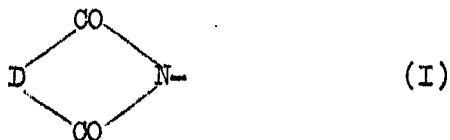
25.

más alta, para conseguir así propiedades de uso 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.

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

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



20. en la que

D significa un radical divalente que contienen un enlace doble de carbono-carbono;

25. d) ácidos policarboxílicos y
c) los compuestos básicos correspondientes.

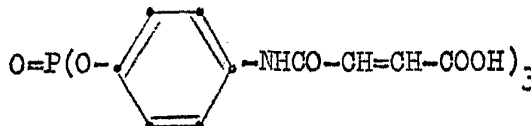
En el caso de estas mezclas endurecibles se trata preferentemente en polvos mixtos. Estos se obtienen de la manera más favorable molturando o remolturando juntos los componentes sólidos individuales, por medio de un equipo moltu-

- rador 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 también de manera 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

10. I. Preparación de una tris-imida de la fórmula VII
- 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 fosfatorde 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
15. de una substancia amarillenta, con punto de fusión de 127 a 130° C. Esta substancia tiene, según los datos analíticos, la estructura siguiente:
- 20.

25.

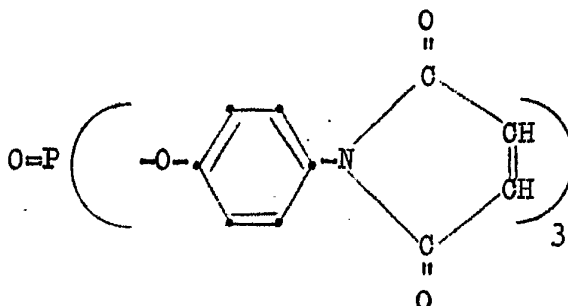


- b) En un matraz provisto de agitador y termómetro se depositan 85 g de acetato sódico y 1,1 litros de anhídrido acético y se calienta a 60° C por medio de un baño

de aceite. Se añaden a esta solución, en porciones y en el curso de 30 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.

5. Terminada la adición, se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente y a continuación se instila en el producto de la reacción, que ha cristalizado en parte, una mezcla de 2 litros de isopropanol y 0,7 litros de agua. Se separa por filtración la sustancia precipitada, se la exime de ácidos lavándola con isopropanol y con agua y se la seca. Se obtienen 532 g de una sustancia con punto de fusión de 173,5 a 177° C, que según los datos analíticos es la tris-maleinimida del fosfato de tris-(4-aminofenilo), con la fórmula estructural siguiente:

15.



EJEMPLOS DE REALIZACION

Ejemplo 1

25.

Se mezclan bien 86,0 g (0,24 moles) de N,N'-p,p'-difenilmetan-bis-maleinimida, 3,51 g (0,024 moles) de ácido adípico y 4,48 g (alrededor de 5 % en peso respecto a la cantidad global de los componentes en reacción) de tetrametil-diaminodifenilmetano. Se funde en un matraz redondo a 180° C

- y alrededor de 1 a 3 Torr, se vierte en un molde que mide 150 x 150 x 4 mm y se calienta durante 14 horas a 190° C. Luego se endurece durante 4 horas a 220° C. El producto resultante es estable mecánicamente y presenta una estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) superior a 300° C.
- 5.

Ejemplo 2

Se actúa igual que en el Ejemplo 1, pero introduciendo otras cantidades:

- 84,5 g (0,236 moles) de N,N'-p,p'-difenilmetan-bis-
10. -maleinimida,
- 3,45 g (0,023 moles) de ácido adípico y
- 8,8 g (alrededor de 10 % en peso) de tetrametildiaminodifenilmetano.

- La estabilidad de la forma en caliente del producto obtenido es > 300° C.
- 15.

Ejemplo 3

Se procede como en el Ejemplo 1, introduciendo los productos de partida en las cantidades siguientes:

- 80,0 g (0,224 moles) de N,N'-p,p'-difenilmetan-bis-
20. -maleinimida,
- 9,8 g (0,067 moles) de ácido adípico y
- 4,49 g (alrededor de 5 % en peso) de tetrametildiaminodifenilmetano.

- La estabilidad de la forma en caliente es > 300° C.
- 25.

Ejemplos 4 a 7

Se procedió exactamente como en el Ejemplo 1, con la diferencia únicamente de introducir en parte otros componentes y de que las proporciones cuantitativas fueron distin-

tas,

En la Tabla 1 se reseñan los productos de partida de los diversos ejemplos con sus cantidades; y en la tabla 2 los resultados de los ensayos.

Tabla 1

Ejem- plo	Polii- nida	g	Mo- les	Acido dicar- boxi- lico	g	Mo- les	Cata- liza- dor	g	%
4	N,N-p,p'-di- fenil-bis- maleinimi- da	77,0	0,215	ácido sé- bácico	13,00	0,0645	TMDM	4,5	5,0
5	"	84,0	0,232	ácido adipi- co	10,27	0,07	TEDA	0,94	1,0
6	"	77,7	0,217	"	9,51	0,065	TMDM	8,72	10,0
7	"	75,0	0,21	"	15,30	0,105	TMDM	4,52	5,0

Abreviaturas : TMDM: tetrametildiaminodifenilmetano

TEDA: trietilendiamina

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia a la flexión (VSM 77103) en kg/mm ²			Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) °C
	Primitivamente	al cabo de 10 días a 270°C	o sea alteración porcentual	
4	6,43	-	-	300
5	6,19	7,18	+16	300
6	8,41	-	-	291
7	7,71	-	-	280

Ejemplo 8

Se mezclan bien 68,0 g (0,19 moles) de N,N'-p,p'-difenilmetan-bis-maleinimida, 11,1 g (0,076 moles) de ácido adípico y 15,05 g (0,076 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano,

5. se funde en un matraz redondo a 180° C y unos 15 Torr, se vierte en un molde que mide 150 x 150 x 4 mm y se calienta a 190° C durante 14 horas. Luego se endurece a 220° C durante 4 horas. Los índices de las propiedades están reseñados en la Tabla 2.

10.

Ejemplos 9 a 12

En los ejemplos que siguen se procede de manera análoga a la del Ejemplo 1, con la única diferencia de variar las proporciones cuantitativas de los componentes. En la Tabla 1 se expone una sinopsis de los componentes de la reacción y las cantidades incluidas.

15.

Ejemplos 13 y 14 (Ejemplos de comparación)

En estos ejemplos se procede según la doctrina técnica de la patente francesa 1.555.564. Las proporciones cuantitativas están igualmente compendiadas en la Tabla 1, y los resultados de los ensayos, en la Tabla 2. El endurecimiento

de la mezcla reaccional se realiza 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 8 a 14 según los
resultados de los ensayos

5.

De las Tablas 3 y 4 se desprende que los poliaduc-
tos preparados según el procedimiento de este invento (Ejem-
plos 8 a 12) presentan en todos los casos mejor estabilidad
de la forma en caliente que los poliaductos que se prepara-
ron según la patente francesa 1.555.564 (Ejemplos 13 y 14).

10.

En la mayoría de los casos los productos preparados según
este invento son también superiores en la resistencia a la
flexión y en la resistencia a la flexión por impacto. La
superioridad en la estabilidad de la forma en caliente es
muy marcada en algunos casos.

15.

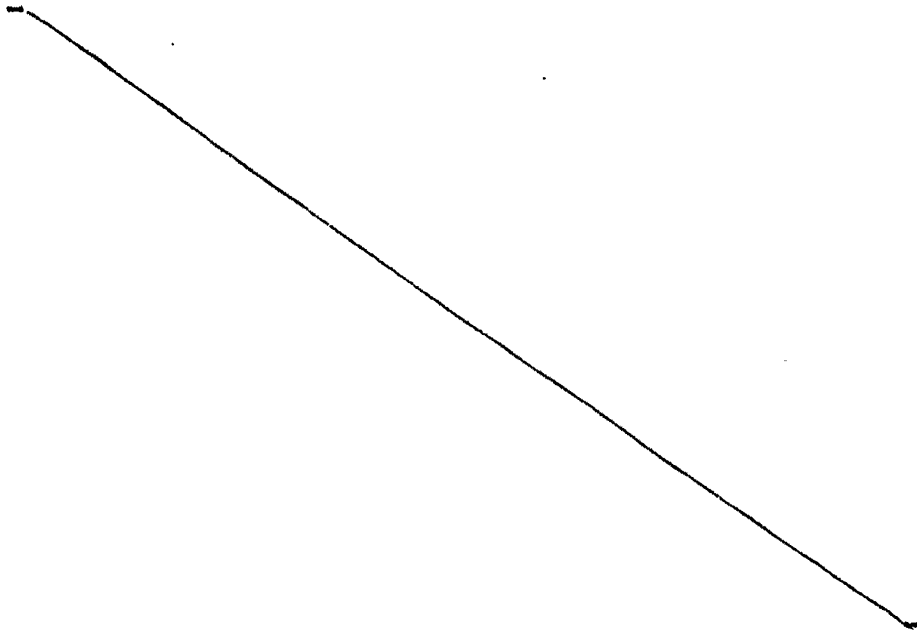


Tabla 3

Ejem plo	Poliamida utilizada		Acido policarboxílico utilizado			Poliamida utilizada	
	tipo	Cantidad g moles	tipo	Cantidad g moles o equi- valen- tes	tipo	Cantidad g moles	
1	N,N',p,p' -difetil- metan-bis- -maleini- mida	68,0 0,19	ácido adipi- co	11,1 0,076 moles	4,4'-dia minodife nilmeta- no	15,05 0,076	
2	"	68,0 0,19	"	5,55 0,038 moles	"	15,05 0,076	
3	"	71,6 0,20	"	17,5 0,12 equiv.	"	9,9 0,05	
4	"	71,6 0,20	"	11,7 0,08 equiv.	"	9,9 0,05	
5	"	75,2 0,21	"	6,1 0,042 equiv.	"	10,4 0,0525	
6	"	72,0 0,20	---	---	"	19,8 0,10	
7	"	106,4 0,30	---	---	"	23,6 0,12	

Tabla 4

Ejemplo	Resistencia a la flexión según VSM 77103 ⁺ kg/mm ²	Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77105 ⁺ cmkg/cm ²	Estabilidad de ma en caliente según ISO/R 75 ⁺⁺ °C	la for- se-
8	12,57	11,18	234	
9	15,36	12,28	237	
10	11,78	5,38	230	
11	11,47	7,69	263	
12	12,78	8,18	261	
13	9,2	6,9	209	
14	11,3	9,9	224	

⁺ VSM = Normas de la Unión de Industriales de maquinarias Suizas

⁺⁺ ISO/R = Normas de la Internacional Standard

5.

Organisation/Recommendation

Ejemplos 15 a 20

Se procedió exactamente como en el Ejemplo 8, con la sola diferencia de que se incluyeron en parte otros componentes y de que las proporciones cuantitativas fueron distintas.

10.

En la Tabla 5 se exponen los productos de partida y las cantidades de éstos; y en la Tabla 6, los resultados de los ensayos.

Tabla 5

Ejemplo	Poliimida	g		moles		Acido dicarboxílico	g		moles		Diamina	g		moles	
15	N,N-p,p-difenilmetan-bis-maleimida	59,9	0,167	ácido sebá-cico	16,9	0,084	DADPM	6,62	0,033						
16	"	61,5	0,172	ácido subé-rico	14,94	0,086	"	6,8	0,034						
17	"	75,2	0,21	ácido adí-pico	6,1	0,042	"	10,4	0,053						
18	"	71,6	0,20	ácido adí-pico	17,5	0,12	"	9,9	0,05						
19	"	69,1	0,193	ácido adí-pico	11,3	0,077	DADA	9,6	0,048						
20	"	68,5	0,191	ácido adí-pico	11,2	0,0769	TDA	10,3	0,048						

Abreviaturas: DADPM: 4,4'-diaminodifenilmetano
DADA: éter diaminodifenílico
TDA: . tiodianilina

Tabla 6

Ejemplo	Resistencia a la flexión VSM 77103) en kg/mm ²			Estabilidad de la forma en caliente (ISO/R 75) 90
	primitivamente	al cabo de 10 días a 270° C	o sea alteración porcentual %	
15	7,98	-	-	250
16	6,45	-	-	274
17	7,52	-	-	297
18	8,38	-	-	281
19	7,51	8,30	+ 10,5	300
20	8,79	9,73	+ 10,7	300

Ejemplo 21

Después de moler los componentes en un molino de bolas, se preprolongan en una amasadora, a 160° C y durante 40 minutos, 252 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida (1 mol), 30,8 g de ácido adípico (0,3 moles) y 2,8 g de un estabilizador de la espuma a base de silicona (Si 3193).

5.

La mezcla así obtenida se muele en un molino de bolas con 2,8 g de trietilendiamina. Se mezclan a 15 g del polvo obtenido 0,5 g de azodicarbonamida (propulsor) y se vuelve a moler la mezcla.

10.

10 g del polvo resultante se depositan en un molde metálico precaldeado a 160° C.

Después de un endurecimiento de 1 hora a 160° C, seguido por 1 hora a 180° C, se abre el molde. El cuerpo espumoso resultante ha llenado bien el molde. Tiene una densi-

15.

dad de 0,3 g por cm^3 y presenta estructura de poros regular.

Ejemplo 22

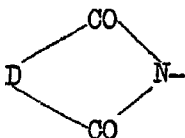
5. Se añaden 7 g del polvo mezclado con propulsor en el Ejemplo 1 al molde metálico del Ejemplo 21, también precaldeado a 160°C . Procediendo en las mismas condiciones, se obtiene un material espumoso con densidad de 0,2 g por cm^3 .

= . =

REIVINDICACIONES

10. 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 18049/73 del 21 de Diciembre de 1973 y nº 18050/73 del 21 de Diciembre de 1973.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de productos de poliadición 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



20.

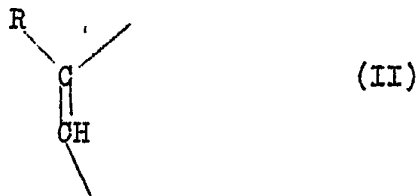
en la que

25. D significa un radical divalente que contiene un enlace doble de carbono-carbono, con ácidos policarboxílicos, en presencia de compuestos básicos y a temperatura entre 50 y 280°C .

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

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

5.



donde

R significa hidrógeno o metilo.

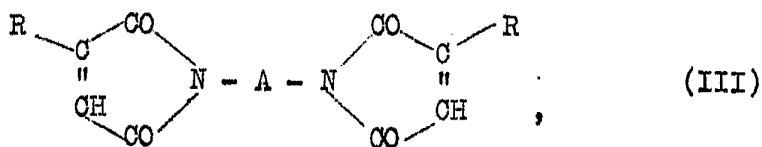
10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por utilizarse preferentemente poliimidias que con-
tienen el radical de la fórmula (I) dos o tres veces en la
molécula.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por utilizarse en calidad de poliimida un compuesto
de la fórmula general

20.

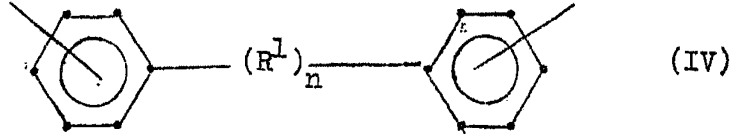


en la que

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

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, carac-
terizado por utilizarse especialmente en calidad de poliimi-
da un compuesto de la fórmula (III) en el que A significa un
radical de la fórmula



5. donde R^1 representa uno de los radicales $-\text{CH}_2-$, $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{S}-$ y $-\text{O}-$ y n es 0 ó 1.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por utilizarse particularmente en calidad de políimida la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse en calidad de ácidos policarboxílicos ácidos policarboxílicos alifáticos.
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por utilizarse selectivamente ácidos policarboxílicos alifáticos con un total de 4 a 10 átomos de C.
25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por utilizarse particularmente ácido adípico o ácido sebácico.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse, en calidad de ácidos policarboxílicos, ácidos dicarboxílicos.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por elegirse, en calidad de compuesto básico, un catalizador.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12,

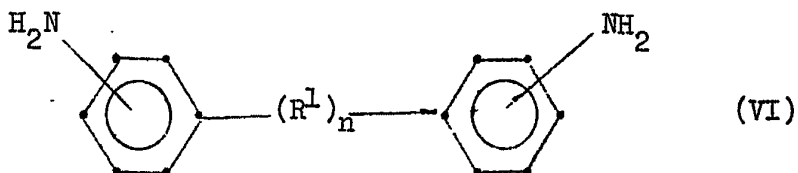
caracterizado por participar los catalizadores básicos en concentración de 0,1 a 10 % en peso respecto a la cantidad total de los componentes en reacción.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado por participar los catalizadores preferentemente en concentración de 0,5 a 5,0 % en peso.
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado por seleccionarse, en calidad de catalizadores, aminas terciarias, secundarias o mixtas terciosecundarias.
10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado por hacerse reaccionar la poliimida respectiva con el ácido policarboxílico respectivo en proporción cuantitativa tal que por 1 equivalente de poliimida entren de 0,3 a 1,0 equivalentes de ácido policarboxílico.
15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por elegirse en calidad de compuestos básicos poli-
aminas primarias, en proporción cuantitativa tal que por 1 equivalente de poliimida entren tanto ácido policarboxílico y tanta poliamina primaria que la suma de las dos últimas
20. substancias importen de 0,3 a 1,5 equivalentes y que la relación de equivalentes del ácido policarboxílico a la poliamina sea de 1 : 4 a 4 : 1.
25. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado en que la reacción se deja transcurrir en proporción cuantitativa tal que la relación de equivalentes del ácido policarboxílico a la poliamina sea de 1:1 a 4:1.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado por seleccionarse en calidad de poliamina primaria una amina aromática o una amina aralifática diprimaria o

triprimaria con 2 a 40 átomos de C.

20.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado por utilizarse especialmente en calidad de polia-
mina primaria un compuesto de la fórmula

5.



10.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, ca-
racterizado por utilizarse particularmente el 4,4'-diaminodi-
fenilmetano.

15.

22.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado 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 componen-
tes en reacción.

20.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-
racterizado por utilizarse en calidad de catalizadores aminas
terciarias, secundarias o mixtas terciosecundarias.

24.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-
racterizado por participar los catalizadores en concentración
de 0,5 a 5 % en peso.

25.

25.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado por partirse de una composición reaccional que
además de las poliimidias contiene al mismo tiempo ácidos po-
licarboxílicos y poliaminas primarias.

26.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-

raoterizado por dejarse transcurrir primeramente la reacción de la poliimida respectiva con el ácido policarboxílico 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.

5. 27.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-
racterizado por dejarse transcurrir primeramente la 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 ácido policarboxílico respectivo o la reacción final.

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

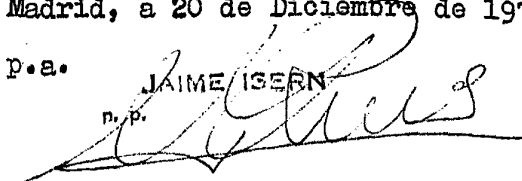
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de Diciembre de 1974

P.a.

JAIME ISEEN

n. p.



Firmado: JOSE L. MORA

mpc.