

433296

INVENTOR: COFF

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPOLIMEROS DE CADENA PROLONGADA, APTOS PARA POLIMEROS DE ELEVADA TEMPERATURA", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Muchas de las resinas poliméricas de elevada temperatura previamente conocidas, incluyendo las poliimidias y las poliamida-imidas, adolecen del inconveniente de que no son aptas para elaborarse a elevadas temperaturas. Estas

5. resinas se caracterizan, frecuentemente, por sus propiedades de insolubilidad e infusibilidad que hacen prácticamente imposible su elaboración con equipos convencionales para plásticos.

En el caso de las resinas de poliimida y poliamida-imida, éstas se tratan, normalmente, en forma de sus

10.

ácidos poliamídicos precursores. Sin embargo, aún así, siendo los materiales precursores aptos para la preparación de finas películas obtenidas a partir de solución, no pueden tratarse, sin gran dificultad, en autoclave y técnicas de moldeo por prensado. Las formas de ácido poliamídico de la políimida y de la poliamida-imida sufren ciclización a la forma imida durante la elaboración, dando lugar a partes pobremente consolidadas y llenas de poros con baja resistencia mecánica.

5. Ahora se ha descubierto que, con el empleo de prepolímeros que tienen los extremos rematados con grupos de azadieno o mezclas de estos prepolímeros de azadieno con compuestos de bajo punto de fusión conteniendo dobles enlaces reactivos carbono-carbono, por ejemplo, dienófilos, es posible elaborar estos materiales utilizando técnicas de elaboración de plásticos convencionales, como autoclave, laminado en vacío, y moldeo por compresión y por inyección. Se halló inesperadamente, que las mezclas de prepolímeros de azadieno y dienófilos resultados elaborables y curables a temperaturas mucho menos que los prepolímeros de elevada temperatura antes indicados para proporcionar resinas termofraguables y resistentes con un contenido de poros inapreciable. Los dienófilos apropiados contienen uno, dos o más dobles enlaces respectivos carbono-carbono, de preferencia con dobles enlaces.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

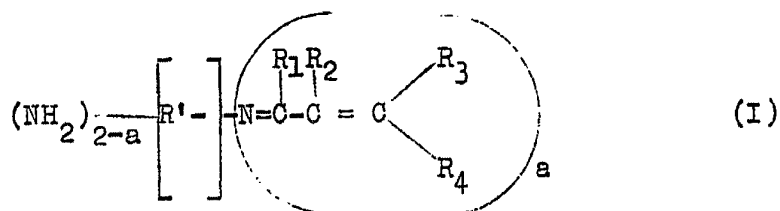
Este invento proporciona nuevas composiciones de resina y métodos para la extensión de la cadena de sus precursores prepoliméricos de bajo peso molecular para proporcionar polímeros de elevada temperatura y elevado peso mo-

lecular.

- Más concretamente este invento proporciona composiciones que contienen prepolímeros cuyos extremos de la cadena terminan con grupos de azadieno, ya sea solas o en combinación con dienófilos, y los polímeros de cadena prolongada y reticulada respectivos. Los terminales de azadieno se obtienen mediante la condensación de los grupos amino terminales de los prepolímeros con aldehidos o cetonas alfa, beta-insaturados para formar grupos terminales de base Schiff alfa, beta-insaturada. De este modo se dota a los prepolímeros con grupos azadiénicos terminales que sufren reacciones de adición a temperaturas elevadas después de eliminarse, durante la elaboración, disolventes, agua y otras materias volátiles extrañas. Estas reacciones de adición conducen a la extensión de la cadena y la reticulación de la resina básica. Así pues, este invento proporciona un medio con el que puede prolongarse la cadena de precursores de bajo peso molecular para obtener polímeros de elevado peso molecular y elevada temperatura en donde no se desprenden materias volátiles o productos de condensación de bajo peso molecular. El flujo de estas composiciones de resina, bajo condiciones de elaboración, es suficiente para permitir la preparación de objetos densos con bajo contenido de poros y elevada resistencia mecánica.
- 5 .
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las composiciones de resina de cadena prolongada y reticuladas de este invento son útiles como resinas para el laminado, resinas de moldeo, adhesivos, revestimientos, especialmente para fines estructurales y eléctricos y en aplicaciones de devanado de monofilamentos.

En una primera modalidad de este invento, se re -
matan con grupos de azadieno los extremos de prepolímeros
oligoméricos con terminación amínica (representados por R')

5. y elegidos entre poliquinoxalinas, polibenzimidazoles, po-
liamidas, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, polisulfonas,
poliimididas y poliamida-imidas o sus ácidos poliamídicos res-
pectivos, aparte de los tipos de polímero de elevada tempe-
ratura antes descritos o ciertas diaminas diprimarias, para
obtener nuevos prepolímeros de elevada temperatura represen-
tados por la fórmula



15. en la que

R' es un prepolímero de elevada temperatura,
tal como se ha definido previamente,

- R₁, R₂, R₃ y R₄ son, independientemente, hidrógeno o un
radical monovalente alifático, cicloalifáti-
co, aromático o heterocíclico o una combina-
ción de estos radicales, y

a es un número comprendido entre 0,1 y 2.

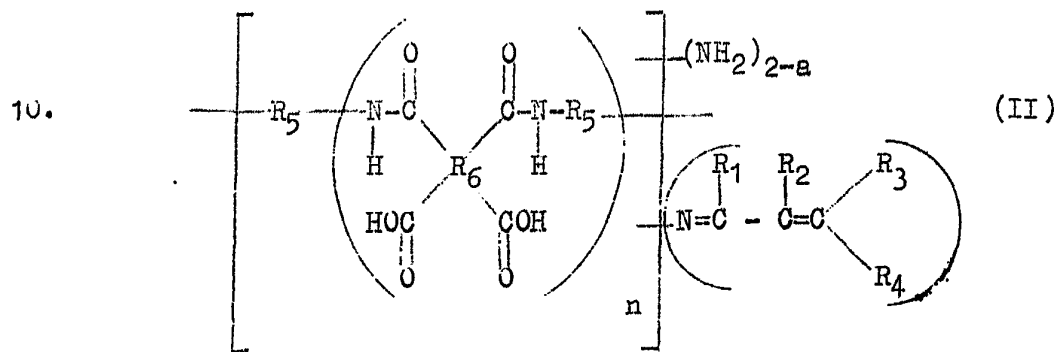
- R₁, R₂, R₃ y R₄ son, de preferencia, hidrógeno,
fenilo o metilo. En esta modalidad, se calientan simplemen-
te los prepolímeros con terminación de azadieno para ini-
ciar reacciones de poliadición de grupos de azadieno veci-
nos, proporcionando nuevos polímeros de elevada temperatura.

Los prepolímeros de elevada temperatura de este
invento, particularmente útiles, se derivan de diaminas aró

máticas y de prepolímeros de poliimida y poliamida-imida con terminación amínica. Entre los factores que contribuyen a la especial utilidad de estos prepolímeros son su destacada calidad, la accesibilidad comercial y la importancia económica.

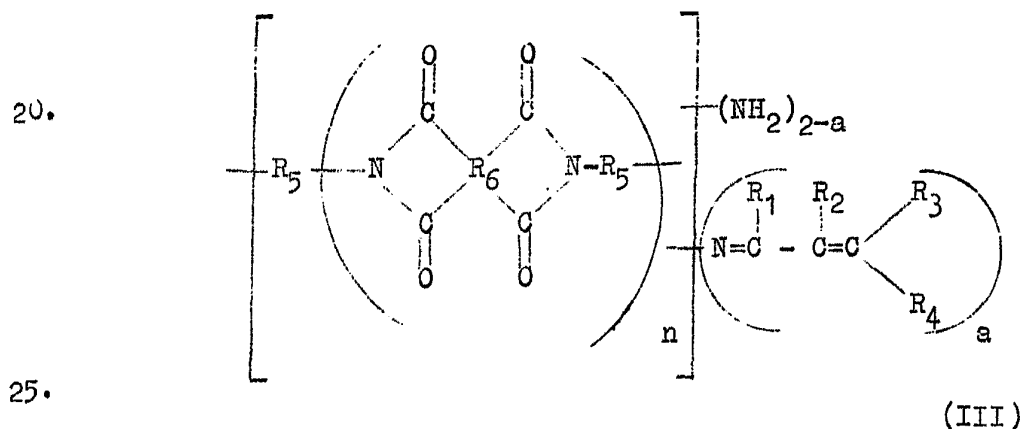
5.

Estos prepolímeros con terminación azadiénica incluyen un ácido de poliamida de la fórmula



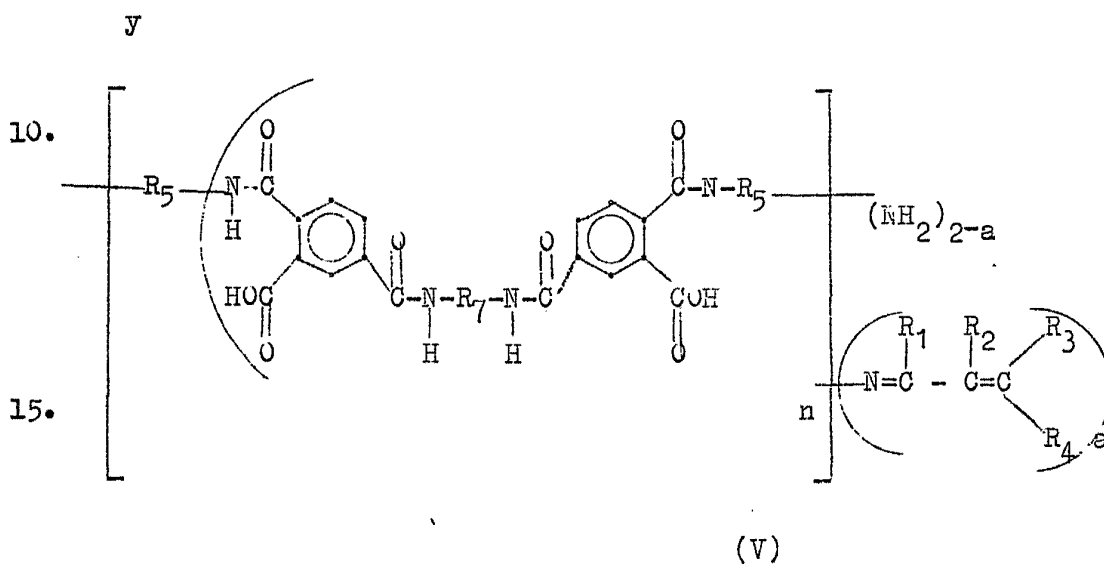
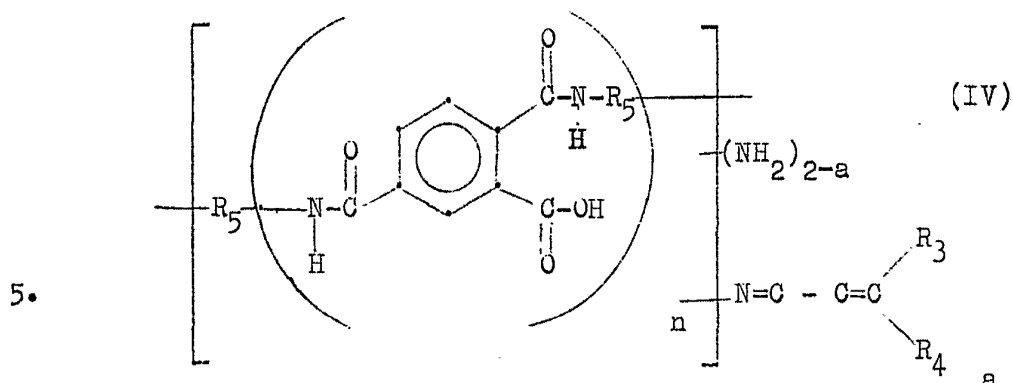
15.

y su poliimida respectiva de la fórmula

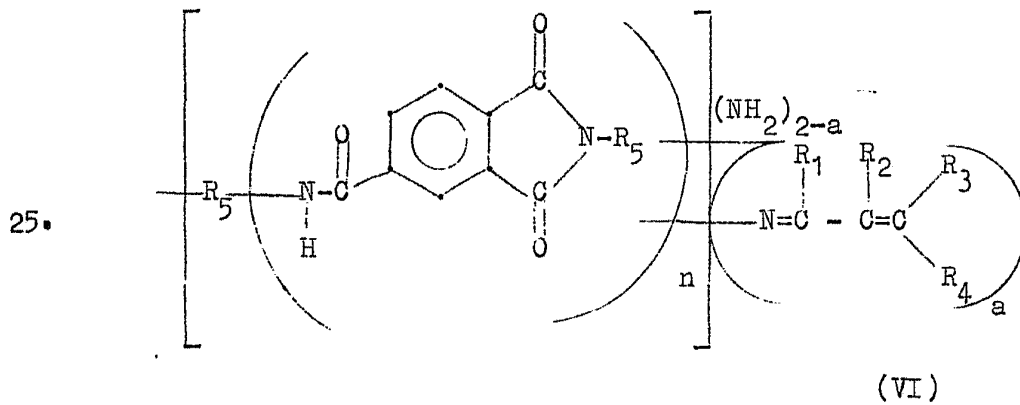


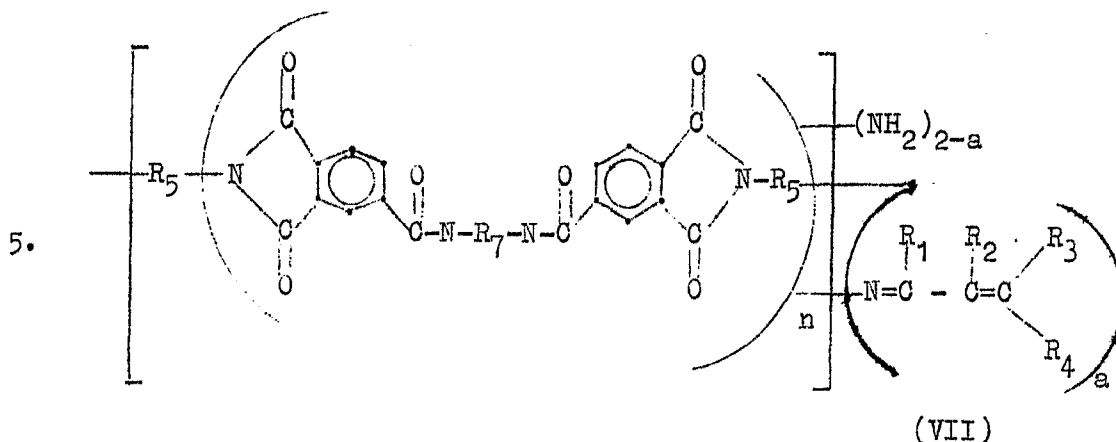
25.

así como ácido de poliamida-amida de la fórmula



20. y sus poliamida-imidas correspondientes respectivas de las fórmulas



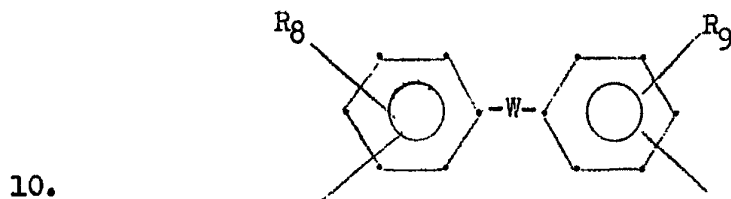


en donde

10. n es un número comprendido entre 1 y 20, de preferencia entre 1 y 5,
- a es un número comprendido entre 0,1 y 2 y
- R_5 y R_7 son iguales o diferentes y cada uno es un radical orgánico divalente conteniendo de 2 a 30 átomos de carbono y elegido entre radicales aromáticos, alifáticos, alquilaromáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos, combinaciones de éstos y radicales con grupos de enlace que contienen un eteroátomo, en donde el heteroátomo en el enlace es oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o silicona,
15. R_6 es un radical tetravalente alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico y contiene, por lo menos, dos átomos de carbono, y
20. R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado previamente indicado.

Los radicales R_5 y R_7 son radicales orgánicos, divalentes derivados de aminas diprimarias. Más concretamente, los radicales orgánicos divalentes, como los repre-

5. sentados por R_5 y R_7 , son grupos alquilénicos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono; grupos de cicloalquileo conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono; un grupo xililénico, grupos arilénicos elegidos entre orto, meta o para fenileno, xileno, tolileno, difenileno, naftileno o antrileno; un grupo arilénico substituido de la fórmula



en donde

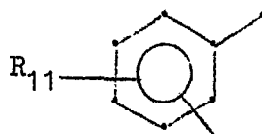
15. X es un enlace covalente, azufre, carbonilo, $-NH-$, $-N$ -alquilo inferior, $-O-$, $-SS-$, N -fenilo, sulfonilo, un grupo alquilénico lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono; un grupo



25. arileno, especialmente un grupo fenilénico; un grupo de dialquil o diaril sililo; $-P(O)$ alquilo inferior, conteniendo dicho alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono; $-N=N-$; o $-N=N-$;
 R_8 y R_9 son cada uno, independiente- $\overset{O}{\parallel}$
mente, hidrógeno, halógeno; especialmente cloro o bromo; alquilo inferior con 1 a 5 átomos de carbono, especialmente metilo; alcoxilo inferior

conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, especialmente metoxilo; arilo, especialmente fenilo; un grupo que tiene la fórmula

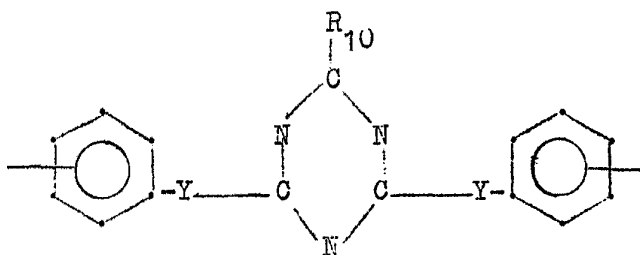
5.



en la que

10. R_{11} es hidrógeno, halógeno o alquilo inferior con 1 a 5 átomos de carbono; o un grupo que tiene la fórmula

15.

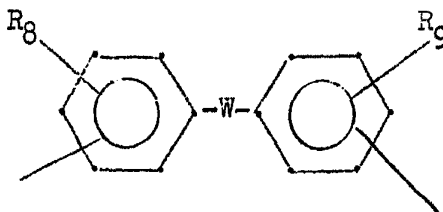


en la que

20. Y es un enlace covalente o $NH-$ y R_{10} es fenilo, piperidino, H, difenilamino o un grupo di(alquilo inferior)amino.

Más preferentemente, R_5 y R_7 abarca grupos que se derivan de las diaminas aromáticas descritas en el párrafo inmediatamente precedente. Más preferentemente, R_5 y R_7 son un grupo que tiene la fórmula

25.



en la que

W es un enlace covalente, metileno, un grupo

5.

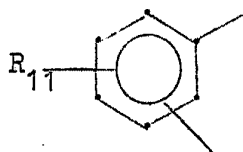


azufre, oxígeno, o sulfona y

R₈ y R₉ son, independientemente, hidrógeno, halógeno, o alquilo inferior con 1 a 5 átomos de carbono, especialmente metilo o un grupo que tiene la fórmula

10.

15.



en la que

R₁₁ es hidrógeno, halógeno o alquilo inferior con 1 a 5 átomos de carbono, especialmente metilo.

20.

Entre las diaminas diprimarias de las que se derivan los radicales R₅ y R₇ se encuentran las siguientes:

etilendiamina,

m-fenilendiamina,

4-cloro-m-fenilendiamina,

25.

p-fenilendiamina,

4,4'-diaminodifenilpropano,

4,4'-diaminodifenilmetano,

3,3'-diaminodifenilmetano,

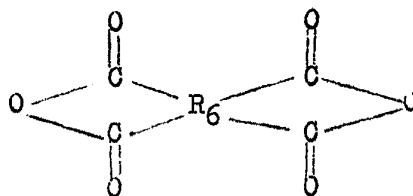
bencidina,

- sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo,
4,4'-diaminodifenilsulfona,
3,3'-diaminodifenilsulfona,
4,4'-diaminodifeniléter,
5. 4,4'-diaminobenzofenona,
bis-(4-aminofenil)-N-metilamina,
1,5-diaminonaftaleno,
3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo,
3,3'-dimetoxibencidina,
10. toluendiamina,
4,4'-metilen bis(o-cloroanilina),
metilen bis(o-metoxianilina),
metilen bis(o-metilanilina),
m-xililendiamina,
15. p-xililendiamina,
bis-(4'-aminociclohexil)-metano,
hexametilendiamina,
heptametilendiamina,
octametilendiamina,
20. nonametilendiamina,
decametilendiamina,
3-metil-heptametilendiamina,
4,4'-dimetilheptametilendiamina,
2,12-diaminododecano,
25. 2,2-dimetilpropilendiamina,
3-metoxihexametilendiamina,
4,4'-(p-aminofenil)disulfuro,
2,5-dimetilhexametilendiamina,
2,5-dimetilheptametilendiamina,

- 5-metilnonametilendi amina,
1,4-diaminociclohexano,
1,12-diaminooctadecano,
2,5-diamino-1,3,4-oxadiazol,
5. $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$,
 $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$,
 $H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$,
2-difenilamino-4,6-bis(m-aminoanilino)-s-triazina,
2-amino-4,6-bis(m-aminoanilino)-s-triazina,
10. 2-fenil-4,6-bis(p-aminofenil)-s-triazina,
2-fenil-4,6-bis(m-aminofenil)-s-triazina,
2-fenil-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-triazina,
2-fenil-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triazina,
2-anilino-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-triazina,
15. 2-(N-metil anilino)-4,6-bis(3'-aminoanilino)-
-s-triazina,
2-dimetilamino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-
-triazina,
20. 2-difenilamino-4,6-bis(2'-aminoanilino)-s-
-triazina,
2-difenilamino-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-
-triazina,
2-fenil-4,6-bis(2'-metil-4'-aminoanilino)-s-
-triazina,
25. 2-difenilamino-4,6-bis(3'-aminociclohexilamino)-
-s-triazina,
2-piperidino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-tria-
zina,
2,4-bis(3'-aminoanilino)-s-triazina,

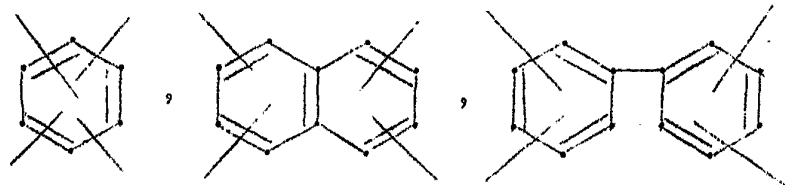
2-amino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triazina,
 2-difenilamino-4,6-bis[4-(p-aminofenoxi)-anilino]-s-triazina.

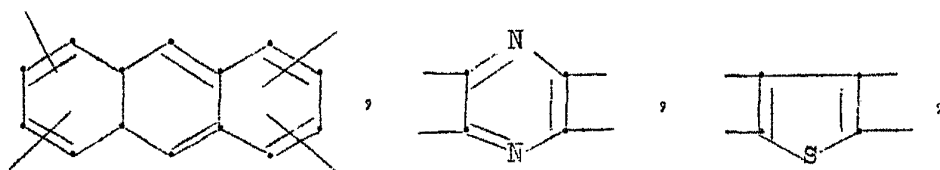
- Más particularmente, R_6 se deriva de un dianhídrido que se caracteriza por la fórmula general



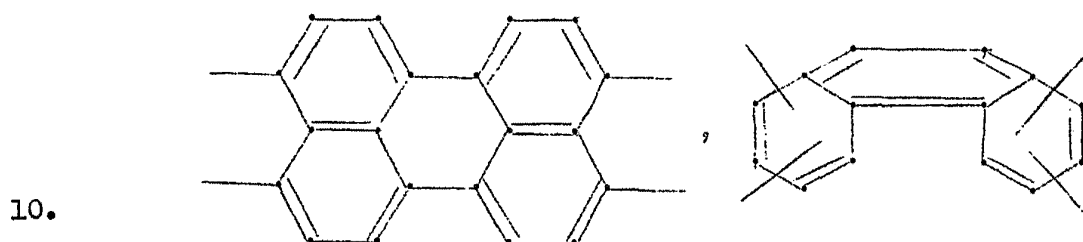
10. y puede ser un radical alifático saturado de cadena lineal o ramificada con, por lo menos, dos átomos de carbono, y de preferencia, con 2 a 10 átomos de carbono; un radical alicíclico saturado, de preferencia, con 5 a 12 átomos de carbono en el anillo, un radical heterocíclico conteniendo, por lo menos, uno de los átomos de O, N y S; y un grupo aromático conteniendo, por lo menos, un anillo con seis átomos de carbono, caracterizándose dicho anillo por insaturación benzéncia, estando los cuatro grupos carbonílicos enlazados directamente a átomos de carbono separados del radical aromático y siendo los grupos carbonílicos orto o peri entre sí de modo que se forman, respectivamente, anillos anhídridos de 5 o 6 miembros. Los grupos R_6 pueden caracterizarse por las estructuras siguientes :

25.



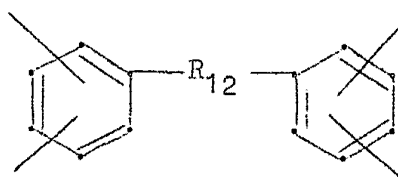


5.

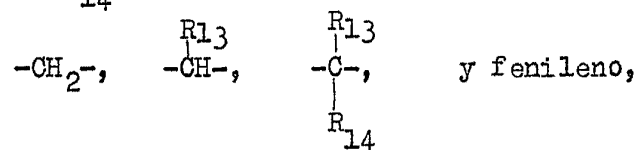
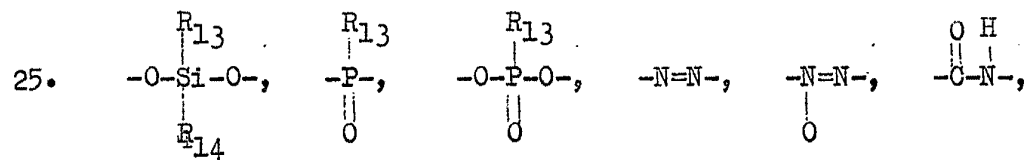
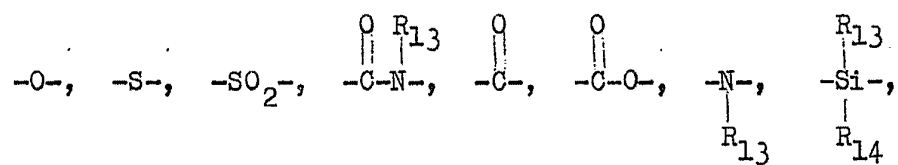


10.

15.



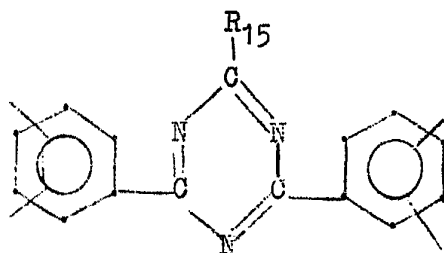
20. en donde R_{12} se elige del grupo constituido por



en donde

R_{13} y R_{14} son alquilo, de preferencia con 1 a 6 átomos de carbono, o arilo, y sus grupos substituídos, o la estructura

5.

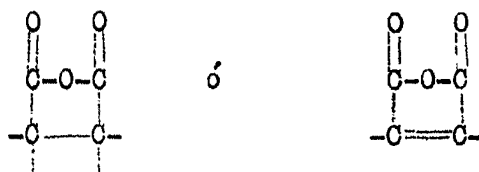


10. en la que

R_{15} es hidrógeno, arilo como fenilo y naftilo; amino, diarilamino, como difenilamino, dialquilamino como dimetilo o dietilamino y similares.

Estos últimos dianhídridos a base de triacina se describen con mayor detalle en "Deutsche Offenlegungsschrift" 2.321.452.

Los dianhídridos aromáticos preferidos son aquellos en donde los átomos de carbono de cada par de grupos carbonílicos se unen directamente a los átomos de carbono en posición orto del grupo R_6 para proporcionar un anillo pentagonal como sigue :



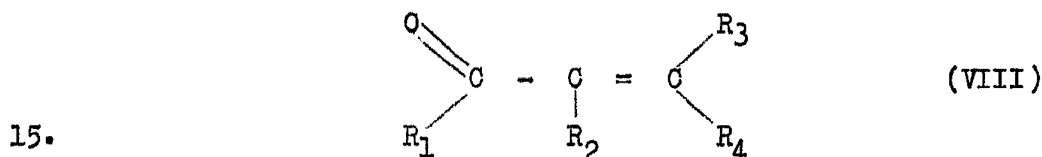
25. Los dianhídridos apropiados que son útiles en este invento son, entre otros :

dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico,
 dianhídrido 1,2,3,4-bencentetracarboxílico,
 dianhídrido 2,3,6,7-naftilentetracarboxílico,

5. dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico,
dianhídrido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico,
dianhídrido 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico,
dianhídrido 2,2-bis-(3,4-dicarboxifenil)propano,
dianhídrido bis-(3,4-dicarboxifenil)sulfona,
dianhídrido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico,
dianhídrido bis-(3,4-dicarboxifenil)eter,
dianhídrido etilentetracarboxílico,
dianhídrido naftalen-1,2,4,5-tetracarboxílico,
10. dianhídrido naftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico,
dianhídrido decahidronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico,
dianhídrido 4,8-dimetil-1,2,3,5,6,7-hexahidronaftalen-1,2,5,6-tetracarboxílico,
15. dianhídrido 2,6-dicloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico,
dianhídrido 2,7-dicloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico,
dianhídrido 2,3,6,7-tetracloronaftalen-1,4,5,8-
20. -tetracarboxílico,
dianhídrido fenantren-1,8,9,10-tetracarboxílico,
dianhídrido ciclopentan-1,2,3,4-tetracarboxílico,
dianhídrido pirrolidin-2,3,5,6-tetracarboxílico,
dianhídrido pirazin-2,3,5,6-tetracarboxílico,
25. dianhídrido 2,2-bis-(2,5-dicarboxifenil)propano,
dianhídrido 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano,
dianhídrido bis-(2,3-dicarboxifenil)metano,
dianhídrido bis-(3,4-dicarboxifenil)metano,
dianhídrido bis-(3,4-dicarboxifenil)sulfona,

5. dianhídrido 1,2,3,4-butantetracarboxílico,
 dianhídrido tiófen-2,3,4,5-tetracarboxílico,
 dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico,
 dianhídrido 3,4,3',4'-benzofenon-tetracarboxílico,
 dianhídrido azobencentetracarboxílico,
 dianhídrido 2,3,4,5-tetrahidrofurano,
 dianhídrido 2-fenil-4,6-bis(3',4'-dicarboxi -
 fenil)-s-triacina,
 dianhídrido 2-difenilamino-4,6-bis(3',4'-di-car-
 boxifenil)-s-triacina.
- 10.

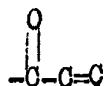
Los aldehidos y las cetonas alfa,beta-insatura-
 dos de este invento tienen la fórmula general



en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado antes indi-
 cado.

20. La utilidad especial de estos aldehidos y ceto-
 nas alfa,beta-insaturados en las reacciones de adición de
 este invento es atribuible al sistema conjugado



25. Entre los aldehidos y cetonas alfa,beta-insatura-
 dos de la fórmula VIII apropiados en este invento se en-
 cuentran los siguientes

acroleina,
 trans-cinamaldehido,
 crotonaldehido,

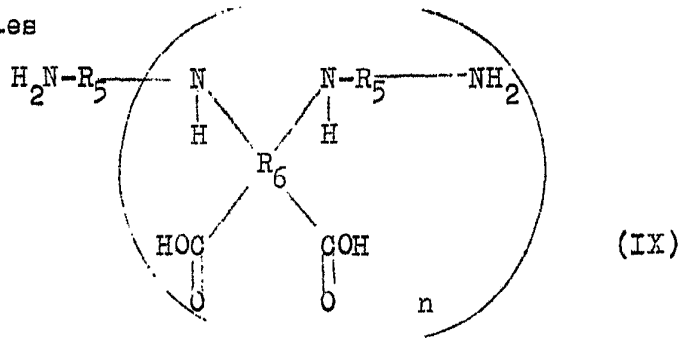
- 4-dimetilaminocinamaldehido,
beta-(2-furil)acroleina,
trans-2-hexenal,
metacroleina,
- 5. alfa-metilcinamaldehido,
o-nitrocinaldehido,
beta-fenilcinamaldehido,
hexahidrocinamaldehido,
óxido de mesitilo,
- 10. 4-metoxi-3-buten-2-ona,
3-metil-3-penten-2-ona,
3-penten-2-ona,
benzalacetofenona,
benzalacetona,
- 15. metil-vinil-cetona.

- Según se ha indicado anteriormente, la reacción de estos aldehidos y cetonas alfa,beta-insaturados con un grupo amino produce una estructura de base Schiff. En Houben-Weyl, Methoden des Organischen Chemie, Volumen II/2 (1958) pág, 73 ff; y por ejemplo, J. Am. Chem. Soc., 84, 3673 (1962) se describen métodos generales de preparación de bases Schiff.
- 20.

- Los poliamidas ácidos de la fórmula II pueden prepararse haciendo reaccionar, generalmente a una temperatura comprendida entre 20° y 120° C en un disolvente polar anhidro tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona o piridina, un dianhídrido o una mezcla de dianhídridos con un exceso de diaminas diprimarias o una mezcla de diaminas diprimarias, tal
- 25.

como se ha indicado anteriormente, para obtener una solución de ácido de poliamida que tiene las agrupaciones -NH_2 terminales

5.

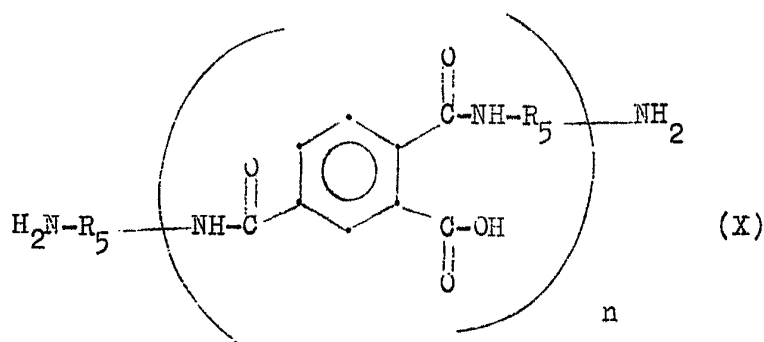


10. y haciendo reaccionar luego, por lo general entre 0°C y temperaturas de reflujo, de preferencia entre 20 y 120, la solución así obtenida con un aldehído o cetona alfa,beta-insaturados para obtener los ácidos de poliamida de este invento con terminales de azadieno.

15. La preparación de los ácidos de poliamida de la fórmula II se describe con mayor detalle en las patentes estadounidenses n^o 3.575.924 y 3.528,950.

Los ácidos de poliamida-amida de la fórmula IV pueden prepararse haciendo reaccionar anhídrido trimelítico o un derivado respectivo, tal como, por ejemplo, el cloruro de ácido con un exceso de una diamina diprimaria o mezcla de diaminas diprimarias, tal como se ha indicado anteriormente, en un disolvente polar anhidro, tal como dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona o piridina para obtener una solución de ácido de poliamida-amida con agrupaciones -NH_2 terminales

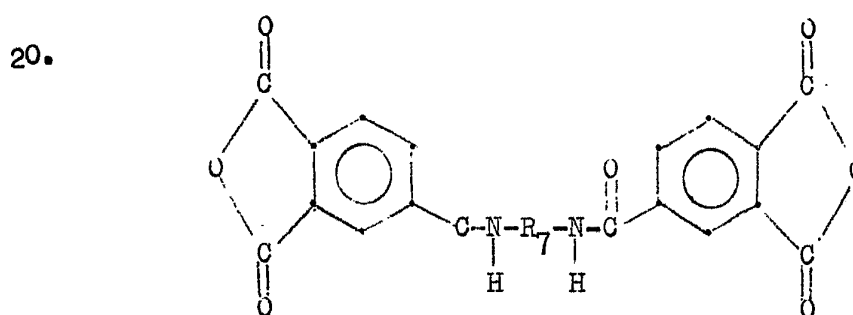
25.



10. y haciendo reaccionar luego, por lo general entre 0° y la temperatura de reflujo, de preferencia de 20 a 120°C, la solución así obtenida con un aldehído o cetona alfa,beta-insaturado para obtener los ácidos de poliamida-amida con terminales de azadieno.

15. La preparacion de los ácidos de poliamida-amida de la fórmula IV se describe con mayor detalle en la patente alemana 2.120.021.

Los ácidos de poliamida-amida de la fórmula V pueden prepararse haciendo reaccionar un dianhídrido de amida de la fórmula

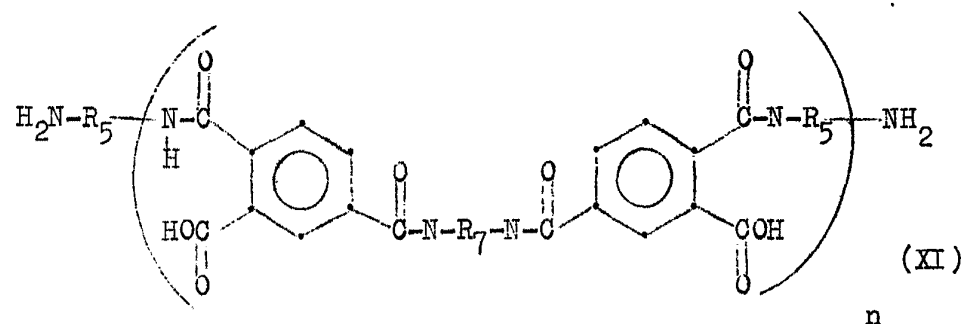


en la que

R_7 tiene el significado antes indicado, con un exceso molar de una diamina diprimaria, tal como

se ha descrito anteriormente, en un disolvente polar anhidro, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona para obtener una solución de ácido de poliamida-amida con agrupaciones $-NH_2$ terminales

5.



y haciendo reaccionar luego la solución así obtenida, por lo general entre $0^{\circ}C$ y la temperatura de reflujo, de preferencia entre 20 y $120^{\circ}C$, con un aldehído o cetona alfa, beta-insaturado para obtener los ácidos de poliamida-amida con terminales de azadieno de este invento.

15.

En las fórmulas IX, X y XI, n es un número comprendido entre 1 y 20, de preferencia entre 1 y 5.

20.

Los prepolímeros de este invento tienen solubilidad en disolventes orgánicos tales como :

N,N-dimetilformamida,
N,N-dimetilacetamida,
N-metil-2-pirrolidona,
N,N-diethylformamida,
N,N-diethylacetamida,
N-metilcaprolactama,
dioxano,
sulfóxido de dimetilo,

25.

- 5. tetrametilurea,
piridina,
dimetilsulfona,
hexametilfosforamida,
tetrametilen-sulfona,
formamida,
N-metilformamida,
gamma-butirolactona,
tetrahidrofurano,
- 10. m-cresol,
acetato de 2-metoxietilo,
1,2-dimetoxietano,
bis(2-metoxietil) éter
cloroformo,
- 15. nitrobenceno.

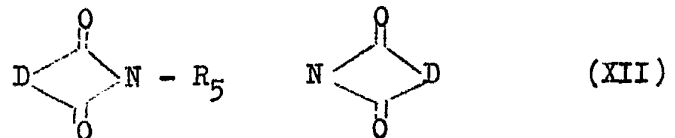
Los disolventes pueden utilizarse solos, en combinación de disolventes, o en combinación con disolventes tales como benceno, xileno, tolueno y ciclohexano.

- 20. La conversión de los precursores de ácido de poliamida de las fórmulas II, IV y V en sus poliimidias respectivas de la fórmula III y poliamida-imidas de las fórmulas VI y VII, respectivamente, puede efectuarse a través de medios térmicos y/o químicos. Así pues, los precursores de resina de ácido de poliamida pueden someterse a una deshidratación de ciclización que comprende tratar la resina con un agente deshidratante tal como anhídrido acético solo o en combinación con un catalizador de amina terciaria tal como piridina o calentando las resinas precursoras entre 80°C y 180°C.
- 25.

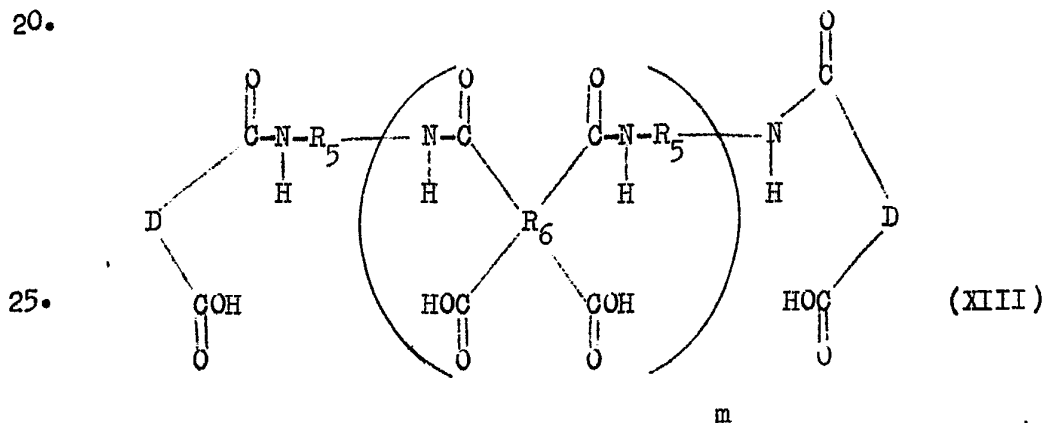
En la primera modalidad de este invento se incluyen también radicales orgánicos divalentes con terminales azadiénicos, los cuales se obtienen haciendo reaccionar las aminas diprimarias previamente descritas con aldehídos

5. o cetonas alfa,beta-insaturados. Esta reacción puede llevarse a cabo, convenientemente, disolviendo la diamina en un disolvente apropiado y adicionando a esta solución una solución del aldehído o cetona en el mismo disolvente. Después de someter a reflujo durante un corto período, como
10. por ejemplo durante 1 a 3 horas, y separar el disolvente se obtiene el radical orgánico con terminales azadiénicos.

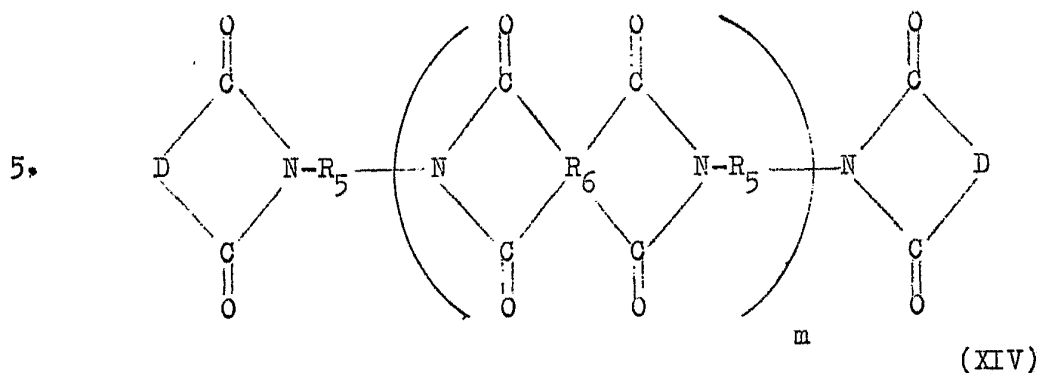
En una segunda modalidad del invento, los prepolímeros de azadieno previamente descritos en la fórmula I se hacen reaccionar con dienófilos que incluyen un compuesto de la fórmula



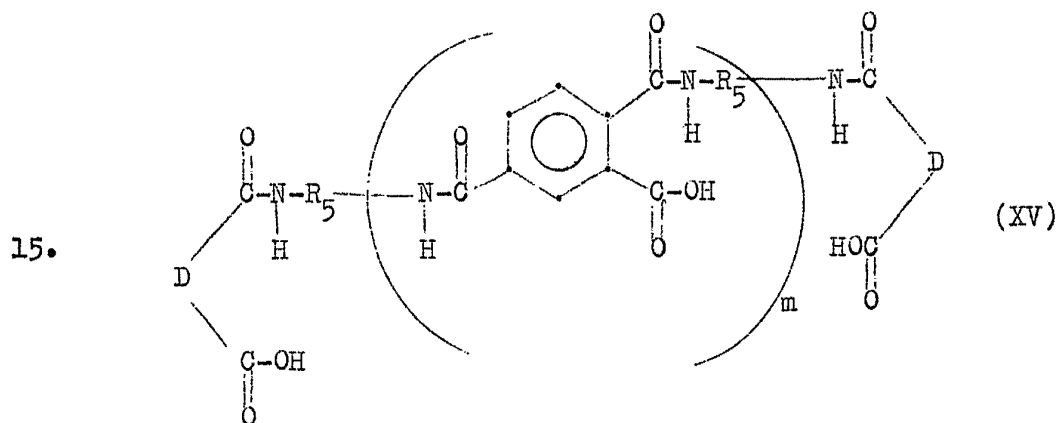
un ácido de poliamida de la fórmula



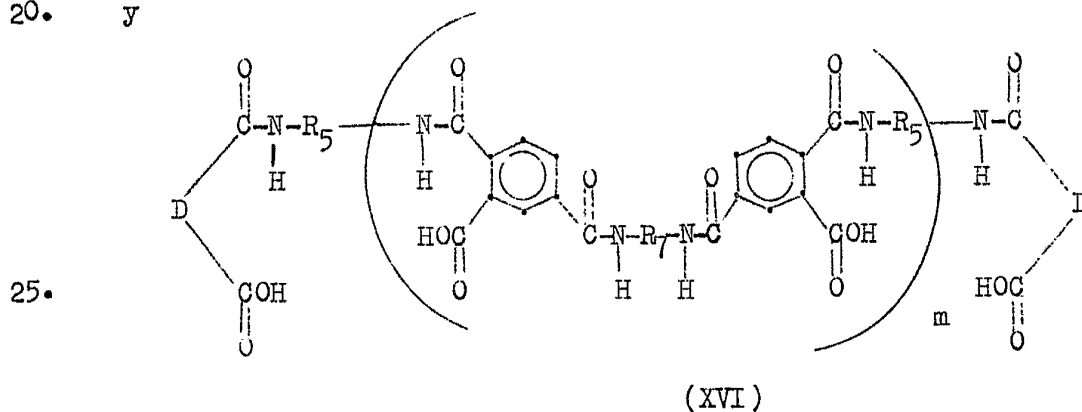
y su poliimida correspondiente de la fórmula



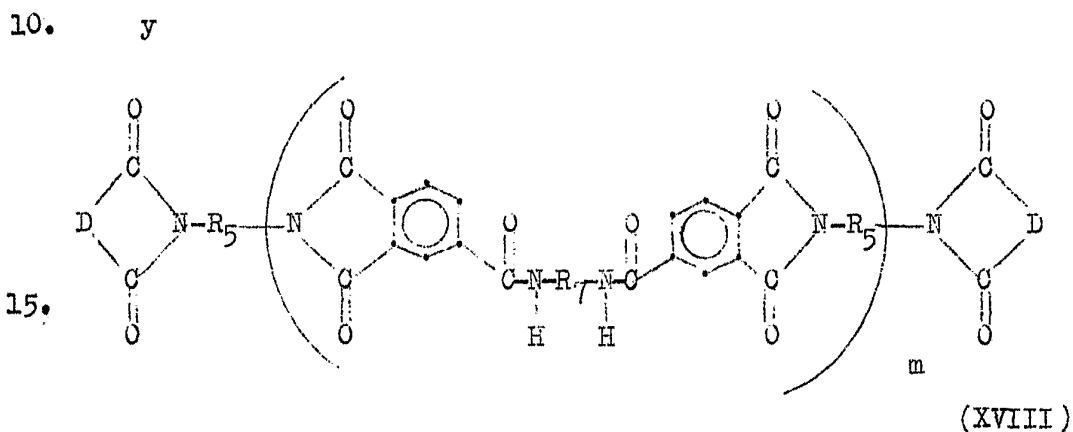
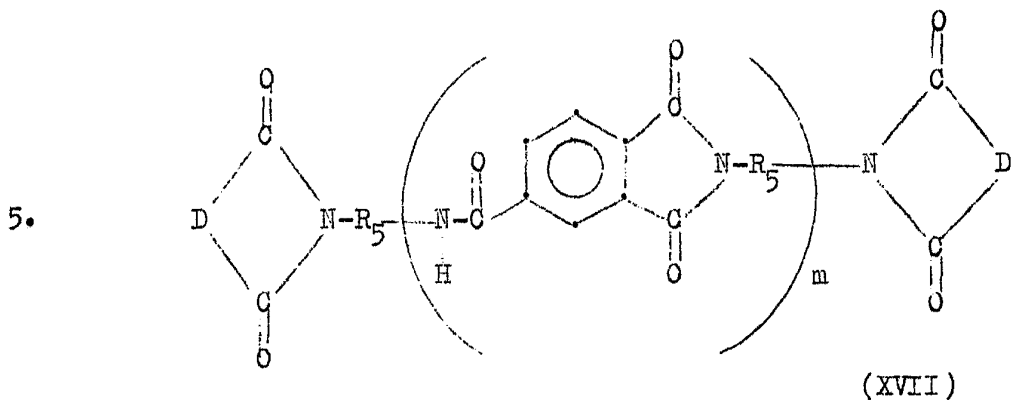
10. así como un ácido de poliamida de la fórmula



20. y



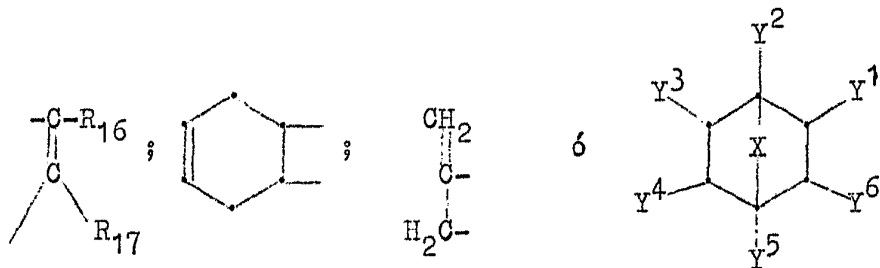
y sus poliamida-imidas correspondientes de las fórmulas



en donde

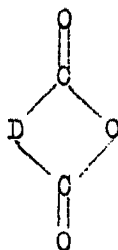
20. R_5, R_6 y R_7 tienen el significado antes indicado,
 m es un número comprendido entre 1 y 20,
 de preferencia entre 1 y 5, y
 D es un radical divalente con insaturación olefínica elegido de un grupo que tiene la fórmula

25.



en donde

- R_{16} es hidrógeno, metilo, bromo o cloro,
 R_{17} es hidrógeno, bromo o cloro,
 Y^1-Y^6 inclusive se eligen del grupo constituido por hidrógeno, bromo, cloro, nitro, fenilo, alquilo o de 1 a 6 átomos de carbono,
5. X es carbonilo, oxígeno, azufre, metileno substituido por cloro o bromo, alquilideno con 1 a 6 átomos de carbono y bencilideno.
10. El radical D se deriva de un anhídrido etilénicamente insaturado de la fórmula

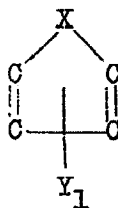


(XIX)

15.

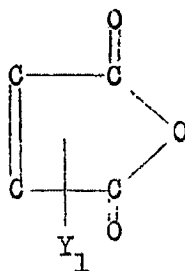
en donde D tiene el significado antes indicado, que puede ser, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido cloro-maleico, anhídrido dicloro-maleico, anhídrido bromo-maleico y similares; y el producto de una reacción Diels-Alder entre un dieno cíclico de la fórmula:

20.



25.

y un anhídrido de la fórmula



en donde X e Y_1 tienen el significado antes indicado, por ejemplo, anhídrido náutico y anhídrido metil-náutico.

- En esta realización se mezclan los bis-azadienos de la fórmula I con bis-dienófilos de las fórmulas XII a XVIII en una relación molar comprendida entre alrededor de 1:1 a alrededor de 1:10, de preferencia entre alrededor de 1:1 y 1:5, y se hacen reaccionar entre sí en solución o en la fusión. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0° C y 350°C, pero se conduce, de preferencia, en la gama de temperatura comprendida entre 100°C y 300° C, aproximadamente.
5. 10.

Los bis-dienófilos de la fórmula XII pueden obtenerse según el procedimiento expuesto en la patente estadounidense nº 2.444,536.

15. 20.
- Los bis-dienófilos de las fórmulas XIII a XVIII donde m es mayor que cero pueden obtenerse preparando primero los compuestos con terminación amínica de las fórmulas IX a XI y haciendo reaccionar luego la solución así obtenida, por lo general entre 0°C y 100°C, con un anhídrido insaturado de la fórmula XIX. La imidización puede llevarse a cabo tal como se ha expuesto anteriormente para los prepolímeros con terminación azadiénica.

- 25.
- Las mezclas de estos bis-azadienos y bis-dienófilos tienen particular utilidad como resinas de moldeo y en aplicaciones de laminación, por ejemplo, circuitos impresos, donde se requieren flujos de elevada fusión a temperaturas de 150° a 175°C. Estas resinas proporcionan asimismo objetos fabricados con bajo contenido de poros y propiedades de elevada temperatura mecánica y eléctrica.

- En la variante en donde n tiene un valor de 1 a 5 en la estructura III, las mezclas del prepolímero III y el bis-dienófilo XII proporcionan resinas de laminación con excelente estabilidad oxidativa frente a períodos prolongados y a elevadas temperaturas. Estas resinas se funden en la gama de temperatura comprendida entre 150° y 175°C y pueden elaborarse para obtener compuestos con refuerzo de fibra de vidrio, boro, grafito o poliamida a las temperaturas de elaboración, económicamente atractivas, y a las presiones normalmente utilizadas para las resinas epoxi y de poliéster, que contienen una resistencia mecánica y rigidez mucho menor por encima de 250°C.
- 5.
- 10.

- Los prepolímeros con terminación azadiénica y las mezclas bis-dienofílicas de este invento son solubles en disolventes de bajo punto de ebullición a elevadas concentraciones en la forma de anillo totalmente cerrada y con el curado no generan subproductos volátiles. Por consiguiente, pueden aplicarse en forma de barnices de laminación o revestimientos y pueden fabricarse para obtener compuestos y películas exentos de poros y ampollas.
- 15.
- 20.

- Los preparados que contienen estos prepolímeros y mezclas dienofílicas son útiles para la fabricación de partes estructurales grandes y complejas que contienen compuestos exentos de poros y estructuras enlazadas. La fabricación puede llevarse a cabo mediante el empleo de bolsas de vacío de nylon económicas y desechables, con o sin la asistencia de presión de autoclaves que en la típica producción de aeronaves se opera por debajo de 400°F y 200 libras por pulgada cuadrada de presión cuando se trata de resinas epoxi-
- 25.

dicas.

Los intentos previos para utilizar los polímeros de elevada temperatura "del arte establecido" en estas aplicaciones resulta, invariablemente, en la producción de compuestos que contienen poros, lo que hace que disminuya la resistencia a la alta temperatura y la estabilidad frente a la oxidación de la parte acabada. Los polímeros de elevada temperatura "del arte establecido", al contrario que las resinas de este invento, adolecen de las desventajas de elaboración siguientes:

(1) No pueden obtenerse en disolventes de bajo punto de ebullición como prepolímeros solubles de anillo cerrado y, por consiguiente, durante el curado se desprenden residuos de disolvente y productos de condensación que resulta en compuestos de elevado contenido de poros.

(2) Sus precursores no funden por debajo de 400°F.

(3) Sus prepolímeros no extienden la cadena o reticular con un mecanismo de adición que comienza únicamente después de completada la separación del disolvente y que ha fundido el prepolímero.

Las aplicaciones de los prepolímeros con terminación azadiénica y bis-dienófilos de este invento como resinas de laminación, resinas de moldeo, adhesivos de fusión en caliente, revestimientos y en el devanado de monofilamentos se prevén siempre que se requiere una resistencia mecánica frente a la temperatura elevada y una estabilidad oxidativa.

A las composiciones de este invento pueden adi -

cionarse otros ingredientes apropiados, tales como rellenos, colorantes, pigmentos, estabilizadores térmicos y de UV y similares, según sea el uso final.

5. Con el fin de ampliar la ilustración de la naturaleza de este invento y el procedimiento utilizado en la preparación de las resinas de cadena extendida y reticuladas se ofrecen los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

10. Se calienta a 200°C durante 15 minutos una mezcla de cantidades equimolares de N-fenil-maleimida (peso molecular 173,2) y N-cinamalanilina (peso molecular 207,3). El análisis espectrométrico de la masa del producto mostró un pico de ión molecular a $m/E = 380$ en concordancia con la formulación de un aducto 1:1 (m/e calculado = 380). La cifra de peso molecular medio del producto, determinado según mediciones osmométricas, resultó de 416. El espectro de resonancia magnética nuclear indicó que había desaparecido el grupo vinilénico en la N-fenil-maleimida.
- 15.

20. Una mezcla de cantidades equimolares de N-fenil-maleimida y N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina se convierte calentándola a 250°C durante 20 minutos en una resina reticulada.

EJEMPLO 2

N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina

25. Se adicionó una solución de 277,6 g (2,1 moles) de trans-cinamaldehído en 500 cc de etanol, durante un período de 2 minutos, a una solución de 198,2 g (1 mol) de 4,4'-metilen-dianilina en 2000 cc de etanol. Inmediatamente se produjo una reacción exotérmica y al cabo de 2 minutos

5. fraguó la mezcla reaccional formando un sólido amarillo. Se adicionaron 1000 cc más de etanol, se calentó la mezcla reaccional en reflujo durante una hora con agitación y luego se enfrió a la temperatura del ambiente. Se filtró el producto y se secó en vacío a la temperatura del ambiente, lo que dió 402,5 g (94% de la teoría) de N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina, punto de fusión 162,5-163,5°C.

Análisis:

Calculado : C, 87,29; H, 6,14; N, 6,57
10. Hallado : C, 87,03; H, 6,22; N, 6,53

EJEMPLO 3

15. Siguiendo, esencialmente, el procedimiento del ejemplo 2, pero sustituyendo 4,4'-metilen-dianilina por una cantidad equivalente de las diaminas siguientes, se obtienen los derivados de N,N'-biscinamal de diaminas que se exponen a continuación.

Diamina	Punto de fusión de los derivados de N,N'-biscinamal
Etilendiamina	109 ^o C
20. 4,4'-diaminotriifenilmetano	156 ^o C
4,4'-oxidianilina	210 ^o C
p-fenilen-diamina	224 ^o C

De modo análogo se obtienen los derivados de N,N'-biscinamal de las diaminas siguientes:

25. 4,4'-metilenbis (o-cloroanilina)
4,4'-tiodianilina
4,4'-sulfonildianilina
2-difenilamino-4,6-bis(m-aminoalin)-s-triacina.

EJEMPLO 4

Siguiendo, esencialmente, el procedimiento del

ejemplo 2 y substituyendo el trans-cinamaldehido por una cantidad equivalente de los siguientes aldehidos y cetonas alfa,beta-insaturados, se obtienen bases Schiff de 4,4'-metilen-dianilina y de los siguientes aldehidos y cetonas

5. alfa,beta-insaturados :
- (a) acroleina
 - (b) crotonaldehido
 - (c) beta-(2-furil)acroleina
 - (d) o-nitrocinaaldehido
10. (e) benzalacetona
- (f) óxido de mesitilo.

EJEMPLO 5

- Se adicionó anhídrido citracónico (89,6 g, 0,8 mol) seguido de 70 cc de dimetilformamida (DMF) a una solución agitada de 4,4'-metilen-di-o-cloroanilina (267 g, 1 mol) en DMF (450 cc) en atmósfera de nitrógeno y a la temperatura del ambiente. Se agitó la mezcla durante 45 minutos. Luego se adicionó una suspensión de dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico (193 g; 0,6 mol) en DMF (300 cc) y se dejó que se formara el ácido poliámico durante la noche. Se efectuó la imidización con la adición de anhídrido acético (677 cc) seguido de piridina (222 cc) y mediante calentamiento con baño de vapor durante 4 horas. La coagulación en agua con una mezcladora Waring, la filtración, la resuspensión en agua, la filtración y el secado en estufa de vacío a 90° C durante 24 horas dió un polvo de color verde grisáceo; 450 g (rendimiento del 98%), punto de ablandamiento 195-200°C.

EJEMPLO 6

- Se adicionó anhídrido citracónico (11,2 g; 0,1 mol) a una solución de 4,4'-metilendianilina (19,8 g; 0,1 mol) en dimetilformamida (40 cc) y luego se adicionó dimetilformamida (5 cc). Se agitó la solución durante 1 hora
5. bajo nitrógeno. Luego se adicionó una suspensión de dianhídrido de benzofenona de 3,4,3',4'-tetracarboxílico (BTDA) (16 g; 0,05 mol) en dimetilformamida (25 cc) y se agitó la solución resultante (40 % de sólidos) durante unas 16 horas bajo nitrógeno, lo que dió una solución de DMF del áci
10. do poliámico.

De modo análogo se obtienen ácidos poliámicos de cantidades equivalentes de anhídrido citracónico y de las combinaciones siguientes de diaminas y dianhídridos.

- (a) 4,4'-tiodianilina y dianhídrido de ácido
15. 3,4,3',4'-benzofenon-tetracarboxílico
- (b) 4,4'-sulfonildianilina y dianhídrido piro-
melítico.
- (c) 2-difenilamin-4,6-bis(m-aminoanilín)-s-
triacina y dianhídrido de bis-(3,4-dicarboxifenil)eter
20. (d) 4,4'-diaminodifenilmetano y dianhídrido de
ácido 3,4,3',4'-benzofenon-tetracarboxílico.

EJEMPLO 7

- Se calentó a 190°C una mezcla equimolar de N,N'-
biscinamal-p-fenilendiamina y 4,4'-metilen-dianilín-bisci-
traconimida. Al cabo de cinco minutos fraguó la resina con
25. conversión de más del 90% de la base Schiff y formación de
un aducto lineal 1:1 que resultó completamente soluble en
N,N-dimetilformamida caliente. El grado de conversión de la
base Schiff se determinó mediante espectroscopia ultraviole-

ta.

EJEMPLO 8

Se combinaron a la temperatura del ambiente cantidades equimolares de N,N'-biscinamal-etilendiamina y 4,4'-metilen-dianilín-bis-maleimida. Se fundió la mezcla a 100°C y gelificó al cabo de 2-3 minutos a 125°C. La mezcla de resina resultó muy soluble en disolventes cetónicos. Se prepararon soluciones con un contenido de sólidos del 70% en acetona o metil-etil-cetona.

10.

EJEMPLO 9

Se calentó a 145°C, durante cinco minutos, una mezcla equimolar de N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina (peso molecular 426,6) y 4,4'-metilendianilín-biscitraconimida (peso molecular 386,4). La resina resultante mostró las propiedades siguientes :

Temperatura de ablandamiento < 140°C, aproximadamente.

Solubilidad > 50 % de sólidos en cloroformo

Tiempo de gelificación 16 minutos a 145°C

5 minutos a 190°C

20. Tg (después de curado a 250°C durante 30 minutos) = 208°C

Tg (después de postcurado a 350°C durante 30 min.) = 242°C

La retención del peso después de envejecimiento isotérmico a 260°C (500°F) durante 500 horas fué del 68%.

EJEMPLO 10

25. Siguiendo, esencialmente, el procedimiento del ejemplo 9 y substituyendo el 50% en moles de la N,N'-biscinamal-4,4'-metilendianilina por una cantidad equivalente de N,N'-biscinamal-p-fenilén-diamina, la resina resultante mostró una Tg (después de curado a 35°C durante 30 minu -

tos) de 255° C.

EJEMPLO 11

Una mezcla de resina sólida, preparada a partir de N,N'-biscinamal-4,4'-metilendianilina y 4,4'-metilendianilina-bismaleimida en una relación molar de 1:2 mostró las propiedades siguientes:

5. Temperatura de ablandamiento < 140° C
Solubilidad > 50% de contenido de sólidos en 1,2-dicloroetano o tetrahidrofurano
10. Tiempo de gelificación = 15 minutos a 145° C
Tg (después de curado a 200° C durante 45 minutos) = 255° C.
Tg (después de post-curado a 350° C durante 30 minutos) = 300° C
15. Esta resina mostró, después de envejecimiento isotérmico a 260° C (500° F), una retención de peso del 56%.

EJEMPLO 12

Una mezcla de resina preparada a partir de N,N'-biscinamal-4,4'-metilendianilina y 4,4'-metilendianilina-biscitraconimida en una relación molar de 1:2 mostró las propiedades siguientes:

20. Temperatura de ablandamiento = 140° C
Solubilidad > 50% en cloroformo, o tetrahidrofurano.
25. Tiempo de gelificación = 15 minutos a 145° C
5 minutos a 190° C
Tg (después de curado a 200° C durante 100 minutos) = 215° C
Tg (después de post-curado a 350° C durante 30

minutos) = 317° C.

Esta resina mostró, con el envejecimiento isotérmico a 260° C (500°F) durante 500 horas, una retención de peso del 62 %.

5. EJEMPLO 13

Se preparó un barniz de laminado calentando en reflujo y durante 16 horas una mezcla de 107 g (0,25 moles) de N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina, 193 g (0,5 moles) de 4,4'-metilen-dianilin-biscitraconimida y 750 g de cloroformo. Preparados de fibra de vidrio obtenidos de este barniz se sometieron a la etapa B a 60°C durante una hora, se laminaron con prensa a 177°C (350° F) durante una hora y se curaron posteriormente durante 3 horas a 235°C (450°F). El laminado resultante mostró las propiedades siguientes :

Contenido de resina 29%		% de retención de resistencia a la flexión R.T.
<u>Resistencia a la flexión</u>		
A la temp. ambiente 77,3 x 10 ³ lib/pulg. ²		100 %
20.	A 450° F 51,2 x 10 ³ lib/pulg. ²	66 %
	A 500° F 40,3 x 10 ³ lib/pulg. ²	52 %

Módulo de flexión

A la temp. ambiente 2,87 x 10 ⁶ lib./pulg. ²	
25.	A 450° F 2,61 x 10 ⁶ lib/pulg. ²
	A 500° F 1,90 x 10 ⁶ lib/pulg. ²

Se envejecieron isotérmicamente a 260°C (500°F) laminados adicionales (contenido de resina = 36%, contenido de poros = 1%) y mostraron los valores de resistencia a la flexión siguientes :

	Resistencia a la flexión	Retención de resistencia a la flexión
Después de 0 horas	60,5 x 10 ³ lib./pulg ²	100 %
100	48,8 x 10 ³ "	81 %
250	35,0 x 10 ³ "	58 %
500	26,1 x 10 ³ "	43 %
750	25,7 x 10 ³ "	43 %

Se utilizaron los métodos siguientes :

	Contenido de resina	ASTM D 2584
10.	Contenido de poros	ASTM D 2734
	Resistencia a la flexión	} ASTM D 790
	Módulo de flexión	

EJEMPLO 14

15. Prepolímeros de ácido poliámico con grupos terminales de base Schiff alfa,beta-insaturados.

20. Se instiló a la temperatura del ambiente una cantidad calculada de dianhídrido aromático sólido a una solución agitada de una diamina en N,N'-dimetilformamida. Se agitó la mezcla resultante durante 3 horas a la temperatura del ambiente; luego se adicionó un aldehído o cetona alfa,beta-insaturado y se prosiguió la agitación durante una hora. Las concentraciones de los reactivos se eligieron de modo que se obtuviera una solución de prepolímero con el 40% de sólidos.

25. De este modo se preparó una solución de prepolímero a partir de 4,4'-metilen-dianilina, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y cinemaldehído en relaciones molares de 3:2:2, respectivamente (fórmula ~ 1500). De la solución resultante se obtu-

- vieron películas y se vulcanizaron mediante calentamiento a 300°C durante una hora, El polímero resultante mostró una temperatura de transición vítrea de 280°C, una resistencia a la tracción de 7600 libras por pulgada cuadrada, un alargamiento de 2,2%, un módulo de 400,000 libras por pulgada cuadrada. Después de envejecimiento isotérmico a 300°C durante 300 horas ofreció una retención de peso del 88%.

5. La temperatura de transición vítrea de este polímero se elevó a > 350°C con el post-curado a 350°C bajo una atmósfera inerte.

EJEMPLO 15

15. Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 14, pero utilizando 4,4'-metilen-dianilina, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehído en relaciones molares de 5:4:2, respectivamente (peso molecular ~ 3000) se obtuvieron películas flexibles con Tg = 260°C, resistencia a la tracción 7000 libras por pulgada cuadrada, alargamiento 1,8%, módulo 400.000 libras por pulgada cuadrada. Después de envejecimiento isotérmico a 300°C durante 300 horas el polímero mostró el 90% de retención de peso.

EJEMPLO 16

25. Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 14 y substituyendo el cinamaldehído por una cantidad equivalente de calcona (=benzalacetofenona), se obtuvo una película que mostró el 88% de retención de peso después de envejecimiento isotérmico a 300°C durante 300 horas.

EJEMPLO 17

Polimida imidizada con terminación azadiénica a partir de

4,4'-metilen-di-o-cloroanilina, dianhídrido de ácido 3,3',
4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehido
(3:2:0,5)

5. Se adicionaron en porciones, 161,1 g (0,5 moles) de dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico y 150 g de tetrahidrofurano a una solución de 200,4 g (0,75 moles) de 4,4'-metilen-di-o-cloroanilina en 250 g de tetrahidrofurano. Se agitó la mezcla durante una noche a la temperatura del ambiente y luego se calentó a 50°C durante
10. 2-3 horas, lo que dió una solución límpida. Después de la adición de una solución de 16,5 g (0,125 mol) de trans-cinamaldehido en 50 g de tetrahidrofurano, se calentó en reflujo la mezcla reaccional durante 3 horas. Se separó por destilación el disolvente y luego se calentó en una estufa de vacío durante 6 horas a 160-175°C, lo que dió 318,3 g (89 %) de prepolímero en forma de un sólido de color pardo anaranjado.

EJEMPLO 18

20. Polimida imidizada con terminación azadiénica a partir de
4,4'-metilen-di-o-cloroanilina, dianhídrido de ácido 3,3',
4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehido (3:2:1)

25. Se adicionó en porciones y a la temperatura del ambiente 386,7 g (1,2 moles) de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico a una solución de 480,9 g (1,8 moles) de 4,4'-metilen-di-o-cloro-anilina en 1300 cc de N,N-dimetilformamida. Se agitó la solución durante 18 horas a la temperatura del ambiente; luego se adicionó 79,3 g (0,6 moles) de trans-cinamaldehido y 100 cc más de N,N-dimetilformamida.

- Se calentó la mezcla reaccional durante cuatro horas a 135-142°C al tiempo que se separaba por destilación agua y parte del disolvente. Se enfrió la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente y se vertió en 10 litros de metanol. Se filtró el precipitado resultante, se lavó con 2,3 litros de metanol y se secó durante dos días a 162°C, 0,5 mm de Hg, lo que dió 892,8 g (90%) de prepolímero. El producto presentó un contenido volátil de 1,5 % según se determinó por la pérdida de peso con el calentamiento a 300°C durante 10 minutos.

EJEMPLO 19

- Se mezcló un equivalente molar del prepolímero del ejemplo 18, conteniendo cantidades aproximadamente equimolares de grupos terminales de cinamal y amina diprimaria con 1, 1,5 y 2 equivalentes molares de 4,4'-metilendianilin-bis-maleimida. La mezcla mostró las propiedades siguientes :

	Equivalentes molares de bis-maleimida	1,0	1,5	2,0
20.	Temperatura de ablandamiento de la resina	190°C	180°C	160°C
	Tiempo de curado a 200°C	5 min.	5 min.	5 min.
	Tg después de curado a 200°C durante 90 minutos	215°C	220°C	232°C
	Tg después de post-curado a 350°C durante 30 minutos	332°C	325°C	345°C

25.

EJEMPLO 20

Poliimida imidizada con terminación azadiénica a partir de 4,4'-metilen-di-o-cloroanilina, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehído (3:2:2)

Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 18, pero utilizando 4,4'-metilen-di-(o-cloro-anilina), dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehído en relaciones molares de 3:2:2, respectivamente, se obtuvo un prepolímero imídico con terminación de cinamal.

Se mezcló 1,0 equivalente molar del prepolímero anterior con 1,0, 1,5 y 2,0 equivalentes molares de 4,4'-metilendianilin-bis-maleimida y se determinaron las siguientes propiedades sobre la mezcla sólida calentada de prepolímero y la 4,4'-metilen-dianilin-bis-maleimida:

Equivalentes molares de bis maleimida	1,0	1,5	2,0
Temperatura de ablandamiento de la resina	200°C	152°C	142°C
15. Tiempo de curado a 200°C	5 min.	5 min.	5 min.
Tg (mediante análisis de Braid torsional) después de curado a 200°C durante t minutos	275°C 60	240°C 15	240°C 75
Tg (después de post-curado a 350°C durante 30 min).	295°C	310°C	310°C
20. Retención de peso después de envejecimiento isotérmico de la película a 300°C durante 480 horas con fines comparativos	71 %	69 %	67 %

De modo análogo, mezclando 1,0 equivalente molar del prepolímero de poliimida con terminación azadiénica anterior con 1,0, 1,5 y 2,0 equivalentes molares del prepolímero del ejemplo 5 se obtuvo una resina con baja temperatura de ablandamiento que cura para formar un producto duro e infusible.

EJEMPLO 21

Se mezcló un equivalente molar del prepolímero imídico con terminación de cinamal del ejemplo 19 con 1,0 y 2,0 equivalentes molares de 4,4'-metilen-dianilin-biscitraconimida y se determinaron las propiedades siguientes:

5.	Equivalentes molares de biscitraconimida	1	2
	Temperatura de ablandamiento de la resina	165°C	145°C
	Solubilidad en tetrahidrofurano	>50%	>50%
	Tg después de post-curado a 200°C durante t minutos	210°C 120 min.	
10.	Tg después de postcurado a 350°C durante 30 minutos	280°C	302°C
	Retención de peso después de envejecimiento isotérmico de la película a 300°C durante 480 horas	65,0 %	60,2 %

EJEMPLO 22

15. Siguiendo, esencialmente, el procedimiento del ejemplo 5, pero utilizando 4,4'-metilen-di-o-cloroanilina (MOCA), dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico (BTDA) y anhídrido citracónico (CA) en las relaciones molares que se exponen a continuación, se obtuvieron los prepolímeros de poliimida A a E. Estos prepolímeros de poliimida se mezclaron con N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina en las relaciones molares que se exponen a continuación y se determinaron las propiedades siguientes de la resina sobre las mezclas sólidas resultantes.

20.

25.

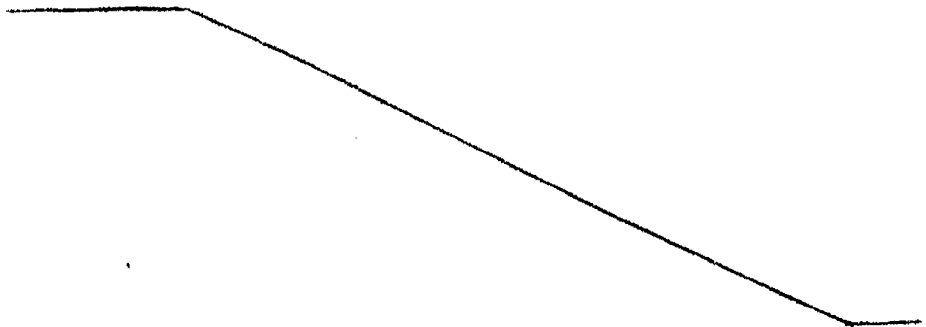


TABLA I

Prepolímeros a partir de	Composición de los prepolímeros (moles)				
	A	B	C	D	E
5. MOCA	3	2	2	2,5	2,5
BTDA	2	1	1	1,5	1,5
CA	2	2	2	2	2
Moles de N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina por mol de prepolímero	1	1	0,5	0,5	1
10. Temperatura de ablandamiento	220°C	155°C	-	-	-
Solubilidad (cloroformo, tetrahidrofurano)	30% de sólidos en cloroformo, 30% de sólidos en tetrahidrofurano				
Tiempo de gelificación	5 minutos a (200°C)				
15. Tg (después de curado a 350°C durante 30 min.)	-	262°C	265°C	267°C	-
Retención de peso después de envejecimiento isotérmico de la película a 300°C durante 480 horas	-	-	-	72,3%	71,8%

EJEMPLO 23

20. Poliimida imidizada con terminación azadiénica a partir de 4,4'-metilen-di-o-cloroanilina, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehído (3:2:2)

25. Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 17, pero utilizando 4,4-metilen-di-o-cloroanilina, dianhídrido de ácido 3,3'-4,4'-benzofenon-tetracarboxílico y trans-cinamaldehído en relaciones molares de 3:2:2, respectivamente, se obtuvo un prepolímero imídico con terminación de cinamal (peso molecular 1602).

EJEMPLO 24

5. Se mezcló un equivalente molar del prepolímero sólido con terminación de cinamal preparado en el ejemplo 23 con 2 equivalentes molares de 4,4'-metilendianilín-bis-maleimida (peso molecular 358,4). Se disolvió esta mezcla de resina sólida en tetrahidrofurano para obtener un barniz de laminado con el 40% de sólidos de resina, que mostró una viscosidad de 50 cps a la temperatura del ambiente.

10. Se impregnó cinta de fibra de vidrio (del tipo 1581-E con acabado A-1100) con el barniz para obtener preparados con 30% de sólidos de resina. Se calentaron los preparados a 267°C durante una hora y luego se formaron laminados de 12 pliegues mediante calentamiento a 400°F durante una hora bajo una presión de 90 libras por pulgada cuadrada.
15. Los laminados contuvieron el 29% de resina y mostraron las propiedades físicas siguientes:

Resistencia a la flexión a 77°F - (ASTM D-790) - $65,7 \times 10^3$ libras por pulgada cuadrada.

20. Módulo de flexión a 77°F - (ASTM D-790) - $2,65 \times 10^6$ libras por pulgada cuadrada.

Resistencia a la cizalladura de corto tramo a 77°F - (ASTM D - 2344) - $5,25 \times 10^3$ libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 24 bis

25. Este ejemplo ilustra el empleo de una resina de azadieno en aplicaciones de moldeo por prensa :

Se combina la mezcla de resina sólida del ejemplo 24 con partes iguales en peso de cuarzo en polvo. Se avanzó el compuesto de moldeo resultante mediante calenta-

miento a 350°F durante cinco minutos y luego se moldeó a 450°F durante una hora bajo presión de 3000 libras por pulgada cuadrada. El moldeado mostró las propiedades físicas siguientes :

5. Resistencia a la flexión
- | | |
|----------------------------|---|
| a la temperatura ambiente: | 6,68 x 10 ³ lib/pulg. ² |
| a 450° F | 2,11 x 10 ³ lib/pulg. ² |

Módulo de flexión

- | | |
|----------------------------|---|
| a la temperatura ambiente: | 1,32 x 10 ⁶ lib/pulg. ² |
| 10. a 450°F | 0,35 x 10 ⁶ lib/pulg. ² |

Después de post-curado mediante calentamiento a 580°F durante un período de 22 horas, seguido de calentamiento a 580°F durante 2 horas, se midieron las propiedades físicas siguientes :

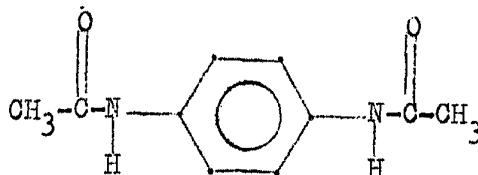
15. Resistencia a la flexión a 77°F 7,71 x 10³ lib/pulg.²
- | | | |
|----------------------------------|------------------------|---|
| Resistencia a la flexión a 500°F | 4,26 x 10 ³ | " |
| Resistencia a la flexión a 550°F | 3,92 x 10 ³ | " |

- | | | |
|---------------------------------|---|---|
| Resistencia a la flexión a 77°F | 1,05 x 10 ⁶ lib/pulg. ² | |
| 20. a 500°F | 0,47 x 10 ⁶ | " |
| a 550°F | 0,42 x 10 ⁶ | " |

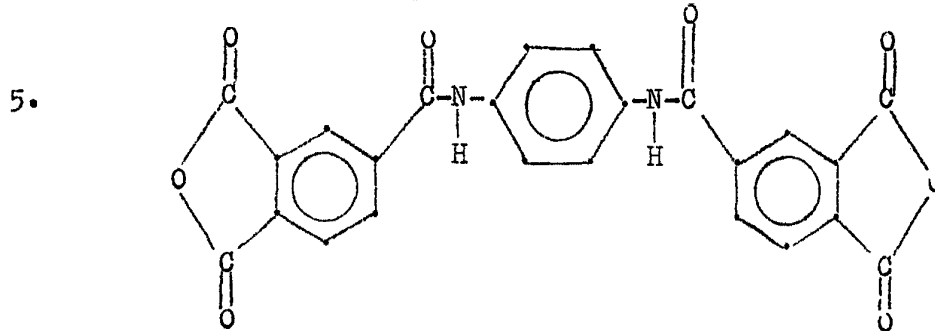
EJEMPLO 25

Se hace reaccionar p-fenilen-diamina con anhídrido acético para formar el compuesto siguiente :

25.



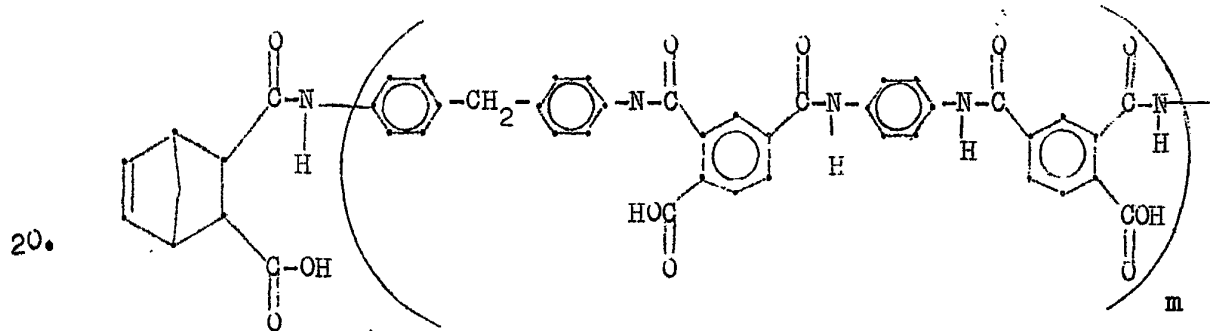
luego se hace reaccionar este compuesto con dos equivalentes molares de anhídrido trimelítico para formar el compuesto dianhídrido siguiente:



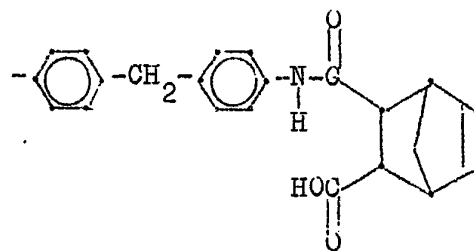
10.

Se hace reaccionar 4,4'-diaminodifenilmetano con este dianhídrido y anhídrido nádicico en dimetilformamida y a unos 25°C, estando todos los compuestos en equivalencia para obtener el precursor de ácido poliámico que tiene la fórmula

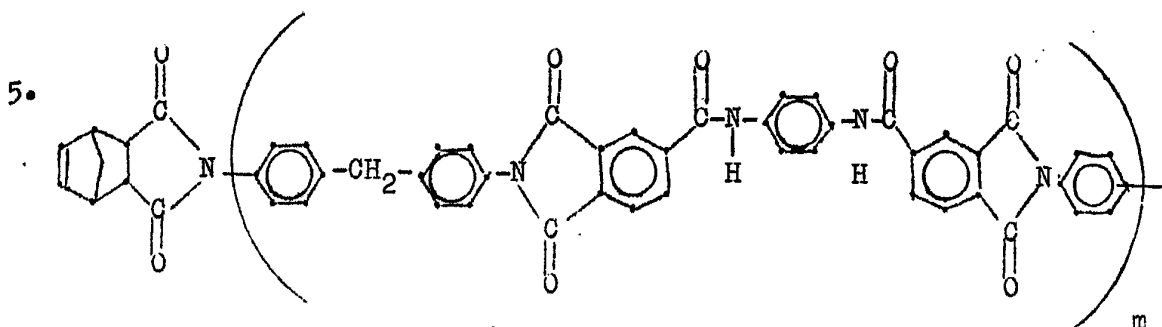
15.



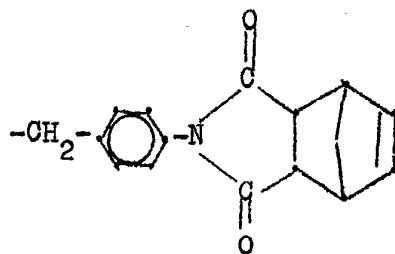
25.



Calentando el precursor de ácido poliámico anterior a temperaturas de unos 200°C se forma la poliamida-imida siguiente :



10.



15.

El ácido poliámico puede convertirse también en la poliamida-imida tratando el ácido poliámico con una mezcla de piridina/anhídrido acético. El polvo de poliamida-imida se obtiene mediante coagulación de la solución polimérica en agua.

20.

Cuando el polvo polimérico se mezcla en seco, por separado, con cada uno de los derivados de N,N'-biscinamal siguientes, con una relación molar de 2 a 1 respectivamente

- (a) N,N'-biscinamal-4,4'-metileno-dianilina
- (b) N,N'-biscinamal-etilendiamina
- (c) N,N'-biscinamal-4,4'-oxidianilina
- (d) N,N'-biscinamal-p-fenilendiamina
- (e) prepolímero con terminación azadiénica del ejemplo 20.

proporciona resinas que pueden moldearse a 260°C durante 1

En polvo polimérico cuando se mezcla en seco, por separado, en una relación molar de 3 a 1, respectivamente, con cada uno de los derivados de N,N'-biscinamal siguientes

5. (a) N,N'-biscinamal-4,4'-metilen-dianilina
(b) N,N'-biscinamal-etilendiamina
(c) N,N'-biscinamal-4,4'-oxidianilina
(d) N,N'-biscinamal-p-fenilendiamina
(e) prepolímero con terminación azadiénica del ejemplo 20
10. ejemplo 20

proporciona resinas que pueden moldearse a 260°C durante 1 hora a 3000 libras por pulgada cuadrada para obtener productos duros e infusibles.

EJEMPLO 26

15. Se adiciona, bajo atmósfera de nitrógeno, a un matraz de 3 litros, 98,14 gm de 4,4'-diaminodifenilmetano, 500 cc de dimetilacetamida y 54,17 gm de anhídrido nádicco. A la mezcla reaccional se adicionan 69,49 gm de cloruro de ácido trimelítico sólido y 325 cc de dimetilacetamida.
20. prosigue la agitación durante unas 16 horas a 25°C y luego se adiciona a la mezcla reaccional 250 cc de anhídrido acético y 340 cc de piridina. Se obtiene una solución límpida de la poliamida-imida. Se coagula el polímero en agua y se seca durante 20 horas a 70°C bajo un vacío de 70 mm de mercurio.
- 25.

Se mezclan en seco por separado porciones del polvo de resina con cada uno de los derivados de N,N'-biscinamal siguientes (relación molar 2 a 1 de resina: derivado de N,N'-bis-cinamal)

- (a) N,N'-biscinamal-4,4'-metilén-dianilina
- (b) N,N'-biscinamal-etilendiamina
- (c) N,N'-biscinamal-4,4'-oxidianilina
- (d) prepolímero con terminación azadiénica del ejemplo 20.

5.

Cuando se calienta cada una de las composiciones a 210°C durante 1 hora se obtienen productos curados duros e infusibles. Cuando se mezcla cada una de las composiciones con Daper al 50% (cuarzo en polvo) pueden moldearse a 450°F durante 1 hora a 3.000 libras por pulgada cuadrada para obtener productos duros e infusibles.

10.

EJEMPLO 27

Se preparó un barniz de laminado con 40% de sólidos de resina sometiendo a reflujo una mezcla de 446,6 g (0,3 moles) del prepolímero del ejemplo 18, 215 g (0,6 moles) de 4,4'-metilendianilin-bismaleimida, 83 g de N,N'-dimetilformamida y 908 g de metil-etil-cetona durante una hora. Se impregnó con el barniz cinta de fibra de vidrio del tipo 1581-E con un acabado A-1100, lo que dió productos con un contenido de resina del 33% apropiados para laminación en autoclave a 400°F y 90 libras por pulgada cuadrada.

20.

EJEMPLO 28

Se preparó un barniz de laminado a partir del prepolímero del ejemplo 17, en la forma que sigue. Se calentó en reflujo durante 90 minutos una mezcla de 300 g de prepolímero, 150 g de 4,4'-metilendianilin-bis-maleimida y 450 g de tetrahidrofurano. Con el barniz resultante, que contenía el 50% de sólidos de resina, se revistió cinta de

25.

fibra de vidrio (del tipo 1581-E con acabado de aminosilano A-1100) para obtener un producto con un contenido de resina del 31% que, a su vez, se transformó en cuatro laminados de 12 pliegues. En la tabla que sigue se exponen las condiciones de la elaboración y los datos de las propiedades físicas.

Elaboración del laminado y propiedades físicas

<u>Laminado</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Condiciones de la etapa B				
Temperatura	338°F	302°F	302°F	302°F
Tiempo	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora
Condiciones de curado				
Temperatura	400°F	400°F	400°F	400°F
Tiempo	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas
Presión	90 lib/ pulg ²	90 lib/ pulg ²	90 lib/ pulg ²	90 lib/ pulg ²
Condiciones de post-curado				
Los laminados se calentaron a 580°F durante un período de 22 horas y luego se calentaron a 580°F durante 2 horas				
Flujo de resina	2 %	1,5%	3%	1,3%
Contenido de resina en % en peso (ASTM D-2584)	31,7	30,7	30,9	30,3
Contenido de poros % (ASTM D-2734)	0	0	0	0
Resistencia de la cizalla - dura de corto tramo (ASTM D-2344) a 77°F	6,38 x 10 ³ lib/pulg ²		7,70 x 10 ³ lib/ pulg ²	
Resistencia a la cizalladu ra de corto tramo a 550°F	2,82 x 10 ³ lib/pulg ²		2,02 x 10 ³ lib/ pulg ²	
Resistencia a la flexión ASTM D-790 a la temperatura del am- biente (lib/pulg ²) a 550°F			64,7 x 10 ³	1,98 x 10 ⁶ lib. pulg ²

Variación de las propiedades físicas del laminado con el envejecimiento isotérmico a 550°F

		Después			
		de 0 h.	100 h.	250h.	500 h.
5.	Resistencia a la cizalladura de corto tramo				
	(lib/pulg ² x 10 ⁻³) a la temperatura ambiente (ASTM D-2344)	7,70	4,50	3,40	2,21
	a 550°F	2,02	3,51	3,31	2,52
10.	Resistencia a la flexión (ASTM D-790 (lib/pulg ² x 10 ⁻³) a la temperatura del ambiente	64,7	41,1	33,8	28,9
	a 550°F	51,1	32,7	31,4	28,2
15.	Módulo de flexión a la temperatura ambiente				
	ASTM D-790 a 550°F	2,39	2,23	2,08	2,17
	(lib/pulg ² x 10 ⁻⁶)	1,97	1,89	1,98	1,99

EJEMPLO 29

20. Se adicionaron, con agitación, 0,667 moles de dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico a una solución de DMF de 1,00 moles de 2,4-diamino-tolueno. A esta solución se adicionaron 0,167 moles de cinaldehído y se agitó la mezcla resultante a la temperatura del ambiente durante una hora. Se instiló la solución resultante durante un período de 2 horas y media en un litro de DMF en reflujo que se destiló lentamente durante un período de 3 horas y media, lo que dió una solución de DMF concentrada del prepolímero imídico. Se adicionó a esta solución, con agitación, 0,667 moles de 4,4'-metilén-bis-fenilmaleimida. La precipitación de esta solución con la adición de agua dió una resina amarilla que cuando se

25.

secó y calentó formó un fundente límpido a 155°C y termofragó al cabo de seis minutos después de alcanzar una temperatura de 200°C.

EJEMPLO 30

5. Se adicionaron, con agitación, 0,286 moles de dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico a una solución de 0,430 moles de 4-cloro-m-fenilendiamina en IMF. Una vez completada la solución se adicionaron 0,071 moles de cinamaldehído y se agitó la mezcla a la temperatura del ambiente durante una hora. Se instiló la solución resultante, durante un período de 3 horas, a 500 cc de IMF en reflujo que se destiló lentamente para eliminar el agua de imidización. Se prosiguió la destilación durante una hora después de completada la adición. Se adicionaron 0,286
10. moles de 4,4'-metilen-bis-fenil-maleimida a la solución del prepolímero imídico. La precipitación de la solución se llevó a cabo adicionándole rápidamente agua agitada. Se secó la resina precipitada y se calentó sobre un bloque de punto de fusión. La resina formó una colada límpida a 150°C
15. y termofragó al cabo de 8 minutos después de alcanzar una temperatura de 200°C.
- 20.

EJEMPLO 31

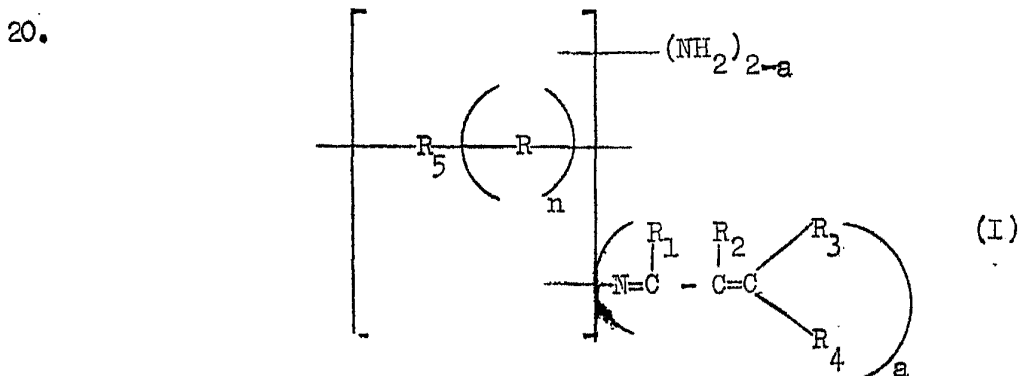
25. Se impregnó tejido de vidrio 181E (A-1100) con barnices de laminación con una concentración del 40% de ambas resinas preparadas en los ejemplos 29 y 30. Los productos pegajosos se doblaron en 12 pliegues, se dispusieron en un saco de vacío de nylon y se trataron en autoclave a 400°F durante 3 horas. Los laminados conteniendo el 25% en peso de resina se curaron posteriormente durante

un período de 22 horas hasta una temperatura de 305°C. Los laminados presentaron una resistencia a la flexión de 40.000 libras por pulgada cuadrada a 550°F y una resistencia a la cizalladura de corto tramo de 26.000 libras por pulgada cuadrada.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 427.976 del 26 de diciembre de 1973.

1. - Procedimiento para la obtención de prepolímeros de cadena prolongada, aptos para polímeros de elevada temperatura, esencialmente prolongación de la cadena en precursores prepoliméricos de bajo peso molecular para formar prepolímeros de elevado peso molecular y elevada temperatura, especialmente con formación de estructuras base de Schiff alfa, beta-insaturados, caracterizado por combinarse, mediante reacción de condensación a temperatura elevada, un prepolímero de la fórmula general



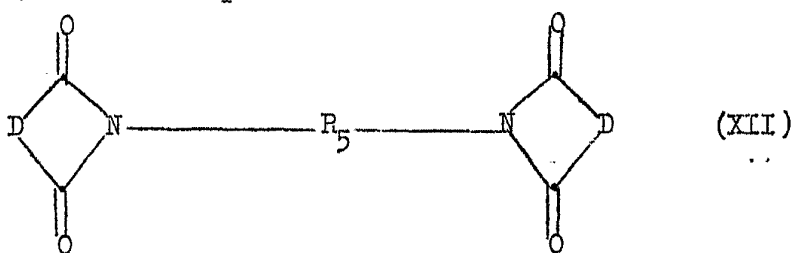
25. en la que
 n es un número comprendido entre 0 y 20,
 a es un número comprendido entre 0,1 y 2,

R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente, hidrógeno o un radical monovalente alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico o una combinación de estos radicales, y

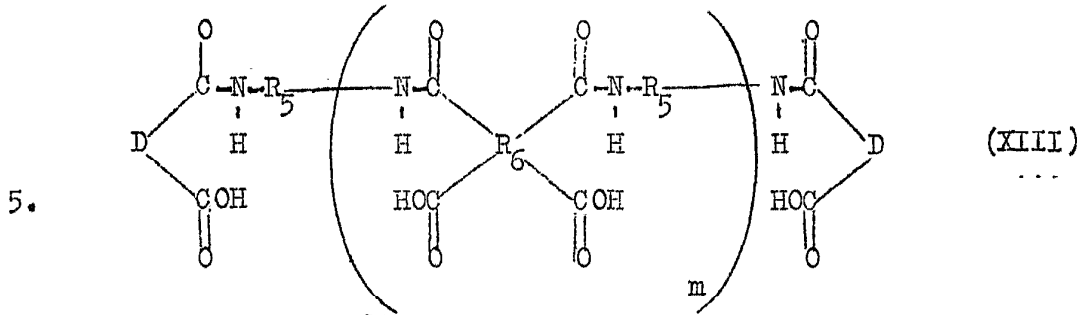
- 5. R₅ es un radical orgánico divalente que contiene de 2 a 30 átomos de carbono y se elige entre los radicales aromáticos, alifáticos, alquilaromáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos, combinaciones de éstos y radicales con grupos de enlace que contienen un heteroátomo, en donde el eteroátomo en el enlace se elige entre oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo y silicona,
- 10. con la salvedad de que cuando n tiene un valor comprendido entre 2 a 20, R es la unidad recurrente de una poliinida, una poliamida-imida o sus ácidos de poliamida correspondientes, una poliquinoxalina, un polibenzimidazol, una poliamida, un polibenzoxazol, un polibenzotiazol o una polisulfona,
- 15.
- 20.

con de 0 alrededor de 10 equivalentes molares por equivalente molar del prepolímero antedicho de un bis-dienófilo elegido entre

- 25. (1) un compuesto de la fórmula

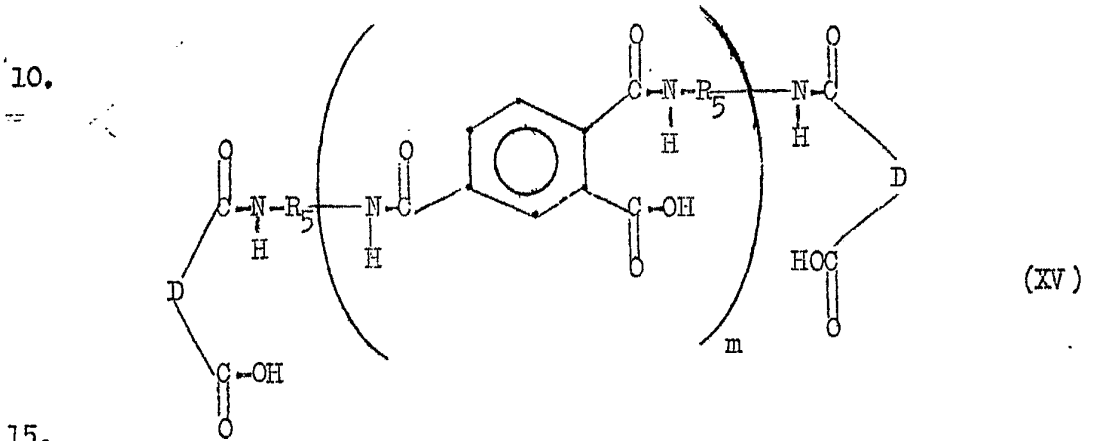


(2) un poliamida ácido de la fórmula



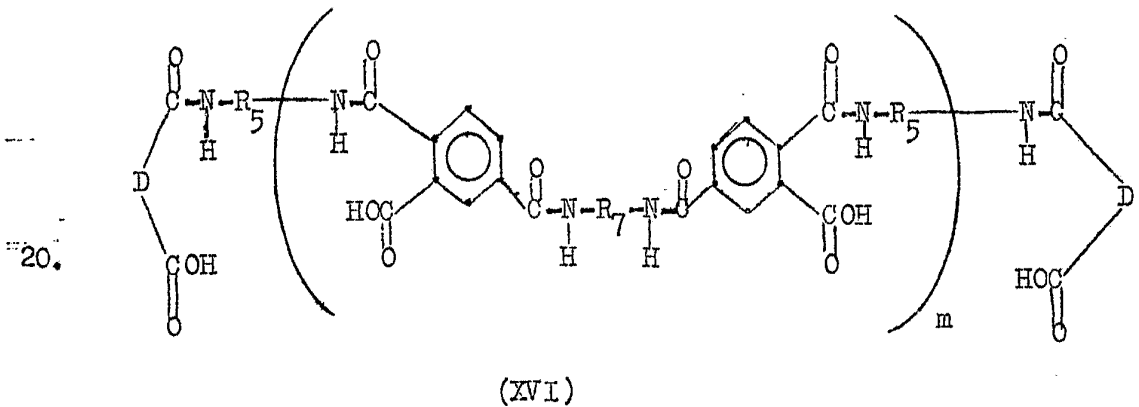
su polimida correspondiente,

(3) un poliamida-amida ácido de la fórmula



su poliamida-imida correspondiente, y

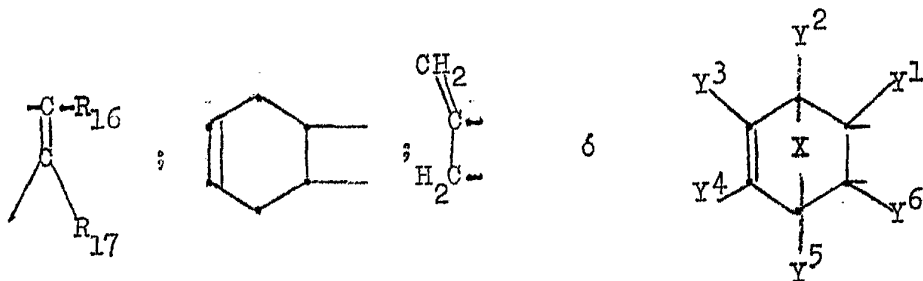
(4) un poliamida-amida ácido de la fórmula



y su poliamida-imida correspondiente,

en donde

- 5. R_5 y R_7 son iguales o diferentes y cada uno tiene el significado expuesto antes para R_5 ,
- R_6 es un radical tetravalente alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico conteniendo, por lo menos, 2 átomos de carbono, una combinación de radicales aromáticos y alifáticos o un grupo sustituido respectivo,
- 10. m es un número comprendido entre 1 y 20, y
- D es un radical divalente con insaturación olefínica elegido de un grupo que tiene la fórmula
- 15.



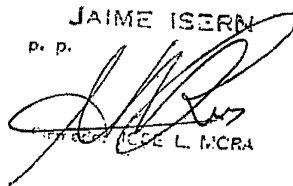
- 20 en donde
- R_{16} es hidrógeno, metilo, bromo o cloro,
- R_{17} es hidrógeno, bromo o cloro,
- $Y^1 - Y^6$ Inclusive, se eligen del grupo constituido por hidrógeno, bromo, cloro, nitro, fenilo, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y
- 25. X es carbonilo, oxígeno, azufre, metileno sustituido por cloro o bromo, alquilideno con 1 a 6 átomos de carbono y bencilideno.

2. Procedimiento para la obtención de prepolímeros de cadena prolongada, aptos para polímeros de elevada temperatura.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 Diciembre 1974

p. a.

JAIME ISERN
P. P.

INSTRUMENTAL DE L. MCRA