

433506



Case 3-9210/GC 677=

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS DE ELEVADA TEMPERATURA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a nuevos medios para elaborar resinas de elevada temperatura que permiten el empleo de temperaturas de elaboración relativamente bajas. Se refiere también a la preparación de polímeros estables de elevada temperatura y altamente reticulados mediante el curado de un prepolímero, con terminación amínica, con una cianamida de una amina secundaria polifuncional.

10. En la fabricación de artículos que pueden someterse a temperaturas tan elevadas como de 400<sup>o</sup>-500<sup>o</sup>C se utilizan resinas de elevada temperatura en forma de polvos de moldeo, resinas de laminado, adhesivos y reves-



5. timientos, cuyos artículos son, por ejemplo, revestimientos aislantes para motores eléctricos, substratos de circuitos impresos, cintas sensibles a la presión y aislantes de transformadores y condensadores. Estos materiales tienen un elevado punto de fusión o son infusibles y, por lo general, resisten la mayoría de los disolventes. Así pues, son de difícil elaboración, requiriéndose elevadas temperaturas y presiones.

10. Muchas de estas resinas tienen formas de precursores o prepolímeros que son de bajo punto de fusión. Por ejemplo, a partir de ácidos poliámicos pueden formarse poliimidas, de ácidos de poliamida-amida pueden formarse poliamida-imidas, de aminas de poliamida pueden formarse polibenzimidazoles, etc. Estos precursores, si bien son apropiados para la preparación de películas delgadas, no pueden manipularse mediante técnicas de moldeo por presión sin que ello origine una gran dificultad, ya que sufren ciclización lo que da agua que origina productos poco consolidados y llenos de poros con baja resistencia mecánica.

15.

20.

25. Un objeto de este invento consiste en proporcionar una clase de polímero o "prepolímeros" precursores que sean aptos para elaborarse a temperaturas relativamente bajas para proporcionar polímero de elevada temperatura, cadena prolongada y altamente reticulados.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar una clase de fundentes reactivos que pueden utilizarse como auxiliares en la elaboración de dichos prepolímeros.



Otro objeto del invento consiste en proporcionar nuevos polímeros de elevada temperatura, cadena prolongada y altamente reticulados que son de utilidad.

5. Otro objetos resultarán obvios a partir de la descripción que sigue de este invento.

Ahora se ha descubierto que las cianamidas de aminas secundarias polifuncionales son fundentes reactivos con prepolímeros con terminación amínica y que es posible elaborar estos materiales utilizando técnicas de elaboración de plásticos convencionales, como laminado en autoclave y saco de vacío, así como moldeo por compresión e inyección. Estos fundentes, si bien reducen la temperatura de ablandamiento de los prepolímeros, también prolongan su cadena y los reticulan para proporcionar objetos útiles que poseen buenas propiedades mecánicas y termooxidativas, así como un bajo contenido de poros. En ciertos casos puede ser deseable curar posteriormente el objeto bajo condiciones sin limitación desde la temperatura del ambiente (25°C) a 350°C. para obtener óptimas propiedades mecánicas y termooxidativas.

10.

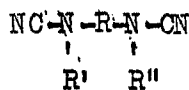
15.

20.

El número de equivalentes de grupos de cianamida está comprendido entre 0,5 y 5, de preferencia entre 0,5 y 3 y más preferentemente, es igual al número de equivalentes de grupos amínicos en el polímero precursor con terminación amínica o mayor.

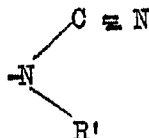
25.

Las aminas secundarias polifuncionales de cianamida utilizadas en este invento pueden representarse por medio de la fórmula general (I) siguiente:



- En esta fórmula, R puede representar un alquilo no; un grupo heterocíclico; o un radical arilénico, así como dos y mas radicales de este tipo, que pueden estar enlazados por radicales arilénicos o alquilénicos o por medio de heteroátomos. Cuando se utilizen cianamidas de una valencia superior a la divalente, el radical R puede contener radicales adicionales

10.



- R' y R'' pueden ser alquilo; aralquilo; arilo, alcarilo o radicales heterocíclicos y junto con -N-R-N pueden formar parte también de un sistema heterocíclico.

15.

- Ejemplos de radicales de alquileo son radicales hidrocarbúricos de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados y ventualmente cíclicos alifáticos como el isohexileno, etileno, isobutileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, decileno, octadecileno, ciclohexileno, ciclopentileno; radicales arilénicos, entre los que pueden citarse a título de ejemplo, fenileno, naftileno, (poli)-clorofenileno, (poli)nitrofenileno, (poli)metilfenileno, (poli)cloronaftileno, (poli)nitronaftileno.

20.

25.

Un ejemplo de dos radicales alquilénicos que se enlazan por medio de un radical arilénico es el radical  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ; un ejemplo de dos radicales arilénicos enlazados por un radical alquilénico es la agrupación  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}$



$(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ . Los radicales de arileno y alquileo que están enlazados por heteroátomos incluyen el óxido de difenilo, sulfuro de difenilo, o difenilsulfona, así como las agrupaciones alifáticas correspondientes.

5. En calidad de radicales alquílicos pueden utilizarse por ejemplo hidrocarburos de cadena lineal o ramificada, saturados o insaturados, eventualmente cíclico-alifáticos con 20 átomos de carbono a lo sumo.

10. Ejemplos de radicales heterocíclicos son el s-triazinilo, piridilo o triazolilo.

15. Ejemplos de radicales aralquílicos son el radical bencílico, feniletílico, fenilpropílico. En calidad de un sistema, en donde R' y R'' junto con -N-R-N forman un sistema de anillo heterocíclico, puede citarse, por ejemplo, el anillo piperacínico.

20. En calidad de cianamidas polivalentes pueden utilizarse, por ejemplo, las bis-cianamidas de las diaminas siguientes: N,N'-dimetiletildiamina, N,N'-dietil-, N,N'-di-n- o isopropil-, N,N'-di-n- o -iso- o -tercibutilo, N,N'-dihexil-, N,N'-diciclohexil-, N,N'-difenilo, N,N'-di-dodecil-, N,N'-di-octadecil-, N,N'-dibencilo, N,N'-dialil-, N,N'-dipropargilendiamina, así como propilendiaminas, butilendiaminas, butenilen-diaminas, butilendiaminas, hexametilendiaminas, decametilendiaminas, octadecametilendiaminas, fenilendiaminas-(1,2) o -(1,3) o -(1,4), naftilendiaminas-(1,2) o -(1,3) o -(1,4) o -(1,5) o -(1,6) o -(1,7) o -(1,8) o -(2,3) o -(2,4) o -(2,6) o -(2,7)-bis-metilaminobencenos, 4,4'-bis(aminofenil)metanol, 4,4'-bis(aminofenil)etilenos-

25.



-(1,2), 4,4'-bis(aminofenil)propanos-(1,3) o -(2,2), 4,4'-bis(aminofenil)oxidos, 4,4'-bis(aminofenil)-sulfuros o -sulfonas correspondientemente substituidos; además, piperacina y N-metil-beta-amino-etilpiperacina.

5. Por otra parte, pueden utilizarse tambien por ejemplo, las policianamidas de N,N',N''-tris-N-alquil-tris-amino-trifenilmetano, N,N',N''-tris-N-aralquil-tris-amino-trifenilmetano, N,N',N''-tris-N-alquil-tris-amino-trifenilfosfatos y -tiofosfatos y los N,N',N''-tris-N-aralquil-tris-amino-trifenilfosfatos y tiofosfatos, tris-ari-lamino-s-triazinas, tris-alquilamino-s-triazinas, tris-alcarilamino-s-triazinas, tris-aralquilamino-s-triazinas.
- 10.

15. Debe hacerse constar que la naturaleza de R en los flujos de cianamida no es crítica y en este invento puede utilizarse cualquier compuestos que tenga dos grupos, por lo menos, de cianamida, de preferencia 2-3, libres de hidrógenos reactivos.

20. Las cianamidas de aminas secundarias polifuncionales de la fórmula I se preparan siguiendo métodos sintéticos conocidos como, por ejemplo, haciendo reaccionar bromuro de cianógenos con un compuesto diamínico secundario en presencia de un catalizador básico.

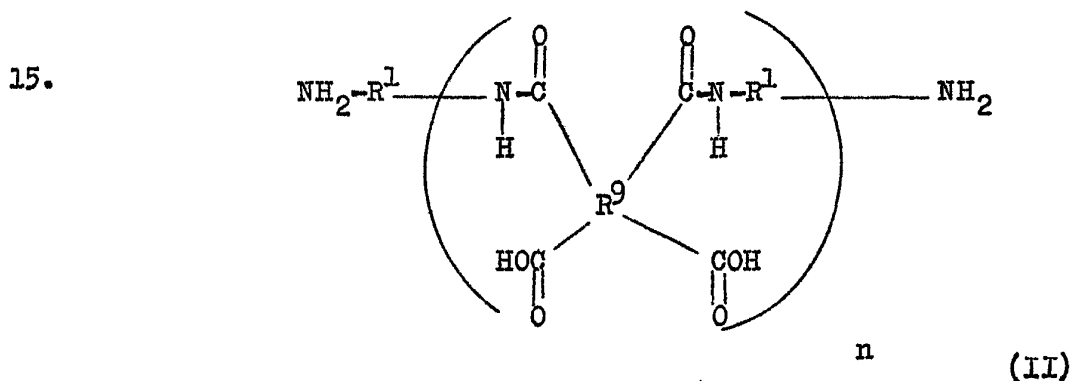
25. Los polímeros precursores con terminación amínica útiles en el presente invento son los polímeros que tienen unidades recurrentes térmicamente estables o grupos convertibles y grupos amínicos primarios terminales. Estas unidades recurrentes y térmicamente estables deben ser estables sobre una temperatura de unos 250°C y se



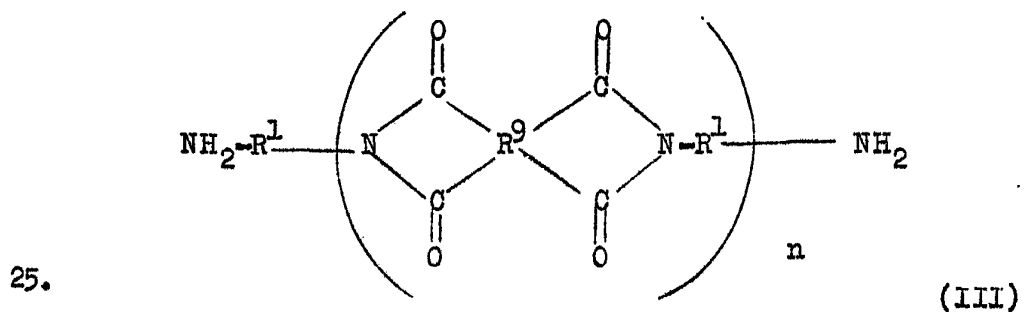
hallan en poliamida-inidas, polimidas, polibenzimidazoles, polipirronas, politiadiazoles, poliquinoxalinas, polibenzotiazoles, poliarilsulfonas, polifenilensulfuros, etc. La terminación amínica puede ser impartida a dichos

5. polímeros o sus precursores de forma diversa, dependiendo su elección de la reactividad del grupo terminal inherentemente, hallado en el polímero o precursor. A continuación se ilustran varias formas.

10. Las resinas básicas con terminación amínica, que pueden ser resinas de amida-imida, resinas imídicas y precursores de estas resinas elaboradas en presencia de los flujos cianamídicos, incluyen una poliamida-ácido de la fórmula (II):

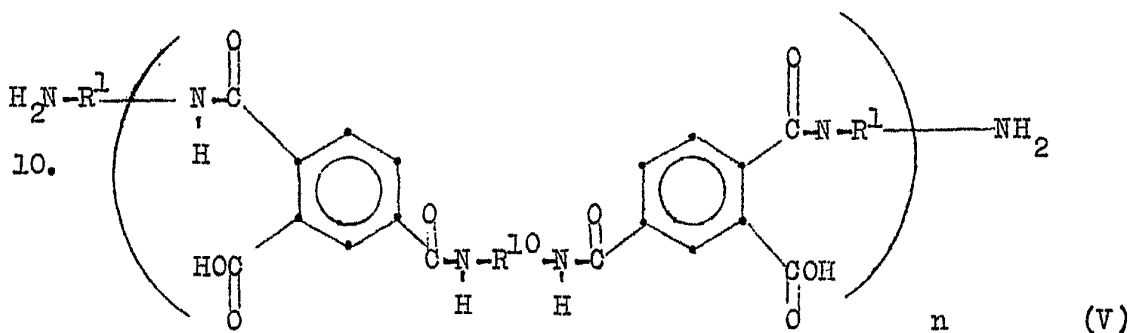
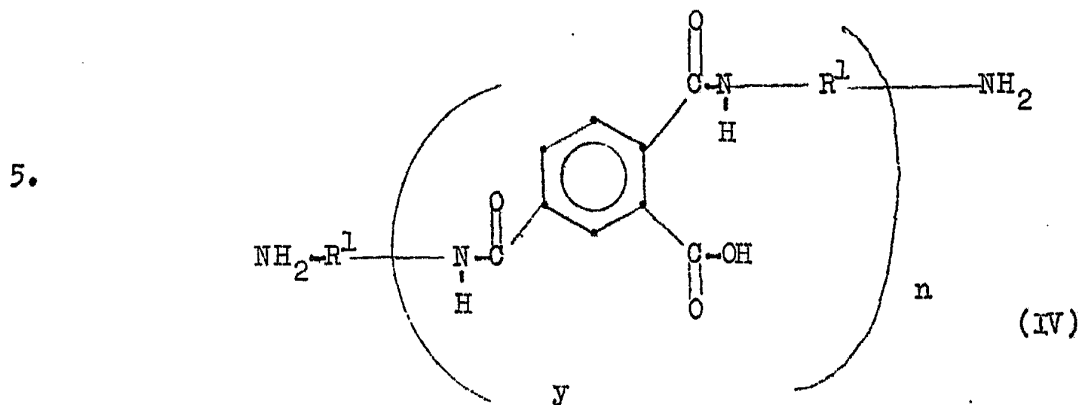


20. y su polimida correspondiente de la fórmula (III):

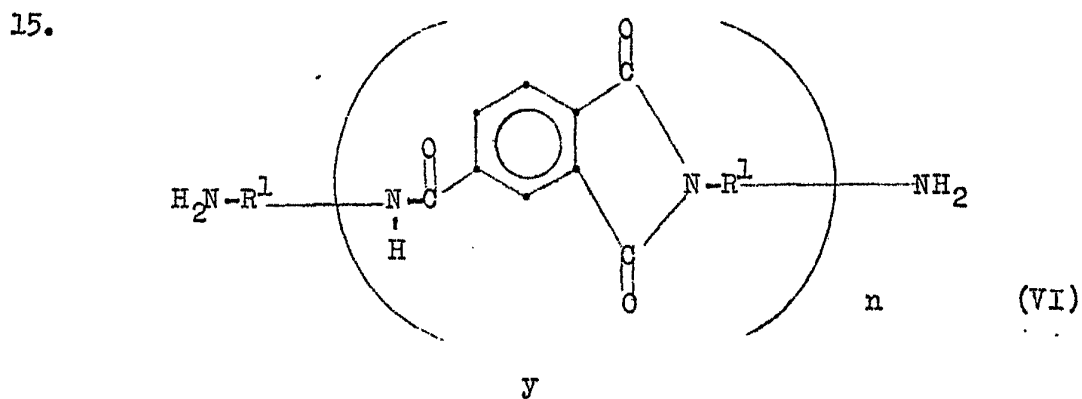


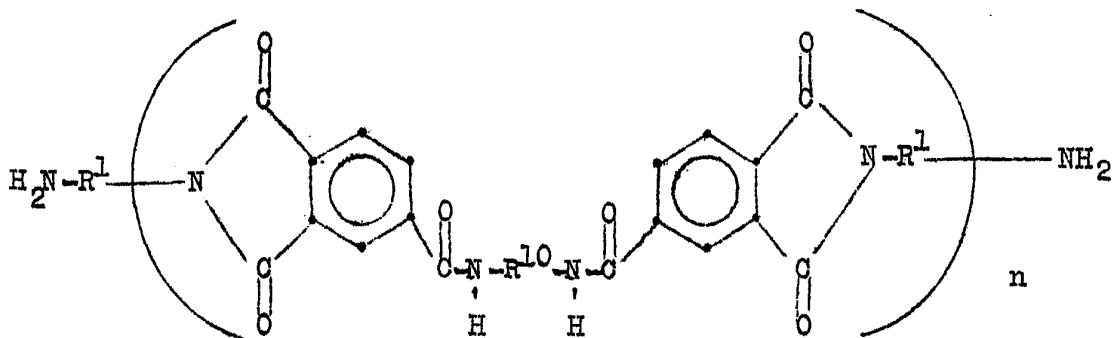


así como los ácidos de poliamida-amida de las fórmulas (IV) y (V):



y sus poliamida-inidas respectivas de las fórmulas (VI) y (VII);





5.

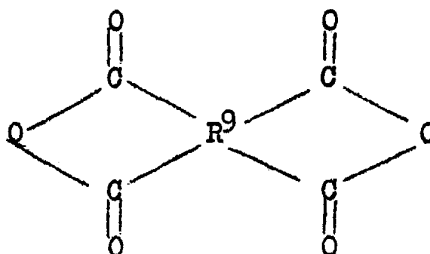
(VII)

en donde

- $R^1$  es un radical divalente de arileno, alquileno o heterocíclico, tal como se ha definido antes para R;
- 10.  $R^9$  es un radical tetravalente alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico que contiene 2 átomos de carbono, por lo menos;
- $R^{10}$  es un radical orgánico divalente con el alcance definido para  $R^1$ ,
- 15. n es un número entero comprendido entre 1 y 100 y mas preferentemente de 1 a 15 y todavía mas preferentemente de 1 a 10.

Los compuestos de las fórmulas II-VII pueden derivarse de la reacción de anhídridos y aminas primarias.

- 20. Más concretamente,  $R^9$  se deriva de un dianhídrido que se caracteriza por la fórmula general (VIII);

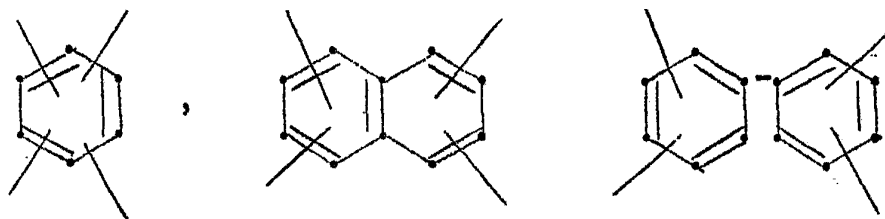


25.

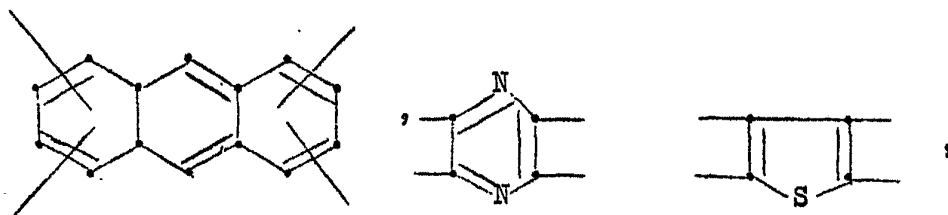


$R^9$  puede ser un radical alifático saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 4 átomos de carbono, un radical alicíclico saturado con 5 a 12 átomos de carbono en el anillo, un radical heterocíclico conteniendo, por lo menos, uno de los átomos de O, N y S, y un grupo aromático conteniendo, por lo menos, un anillo de seis átomos de carbono, estando los cuatro grupos carbonílicos enlazados directamente a átomos de carbono separados en un anillo bencenoide hexagonal del anillo  $R^9$ , estando enlazado cada par de grupos carbonílicos a átomos de carbono adyacentes en un anillo del radical  $R^9$ . Ejemplos de grupos aromáticos pueden caracterizarse por las estructuras siguientes:

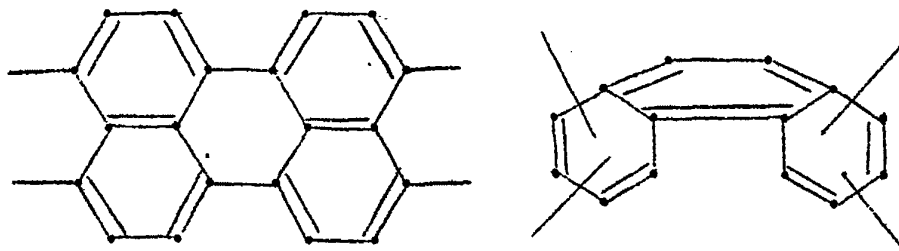
15.

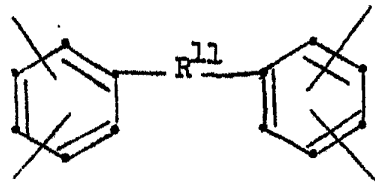


20.



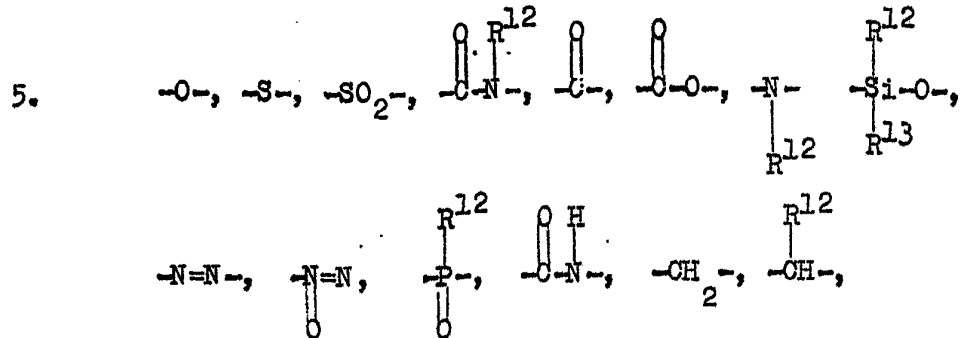
25.





en donde

R<sup>11</sup> se elige del grupo constituido por

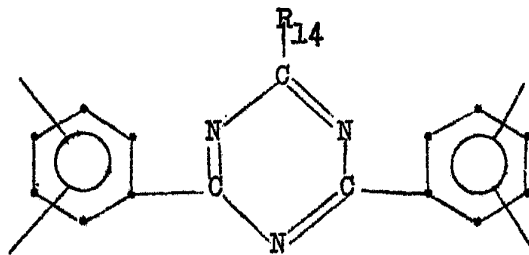


10.



en donde

15. R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o arilo, como fenilo y sus grupos substituidos, y radicales que tienen la estructura



20.

en donde R<sup>14</sup> es hidrógeno, arilo como fenilo y naftil hidroxil-amino, diarilamino como difenilamino, dialquilamino como dimetil o dietilamino y similares. Estos

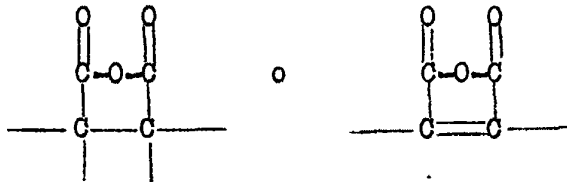


últimos tipos de triacinas a base de dianhídridos se describen con mayor detalle en una solicitud depositada el 1 de mayo de 1972 con el número 248.838.

5. En estos dianhídridos cada grupo carboxílico se enlaza directamente a un átomo de carbono independiente del radical aromático, estando los grupos carbonílicos en posición orto o peri entre sí, de modo que se forman anillos de anhídrido pentagonales o hexagonales respectivamente.

10. Los anhídridos aromáticos preferidos son aquellos en donde los átomos de carbono de cada par de grupos carbonílicos se enlazan directamente a átomos de carbono en posición orto en el grupo R<sup>9</sup> para proporcionar anillos pentagonales en la forma que sigue:

15.



Los dianhídridos apropiados que se utilizan solos o en mezcla son, entre otros:

20.

- dianhídrido piromelítico,
- dianhídrido 2,3,6,7-naftalentetracarboxílico,
- dianhídrido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico,
- dianhídrido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico,
- dianhídrido 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico,
- 25. 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,



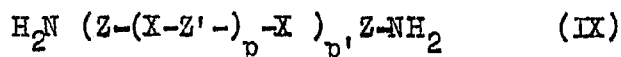
- dianhídrido naftalen-1, 2, 4, 5-tetracarboxílico,  
dianhídrido naftalen-1, 4, 5, 8-tetracarboxílico,  
dianhídrido decahidronaftalen-1, 4, 5, 8-tetracarboxílico,
5. dianhídrido 4, 8-dimetil-1, 2, 3, 5, 6, 7-hexahidronaftalen-1, 2, 5, 6-tetracarboxílico,  
dianhídrido 2, 6-dicloronaftalen-1, 4, 5, 8-tetracarboxílico,  
dianhídrido 2, 7-dicloronaftalen-1, 4, 5, 8-tetracarboxílico,
10. dianhídrido 2, 3, 6, 7-tetracloronaftalen-1, 4, 5, 8-tetracarboxílico,  
dianhídrido fenantren-1, 8, 9, 10-tetracarboxílico,  
dianhídrido ciclopentan-1, 2, 3, 4-tetracarboxílico,
15. dianhídrido pirrolidin-2, 3, 5, 5-tetracarboxílico,  
dianhídrido pirazin-2, 3, 5, 6-tetracarboxílico,  
dianhídrido 2, 2-bis-(2, 5-dicarboxifenil)propano,  
dianhídrido 1, 1-bis-(2, 3-dicarboxifenil)etano,  
dianhídrido bis-(2, 3-dicarboxifenil)metano,
20. dianhídrido bis-(3, 4-dicarboxifenil)metano,  
dianhídrido bis-(3, 4-dicarboxifenil)sulfona,  
dianhídrido bencen-1, 2, 3, 4-tetracarboxílico,  
dianhídrido 1, 2, 3, 4-butentetracarboxílico,  
dianhídrido tiofen-2, 3, 4, 5-tetracarboxílico,
25. 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'-dicarboxifenil)-s-triacina.

5. Entre las diaminas diprimarias que son apropiadas para preparar las resinas del presente invento y también aquellas de las que se derivan R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son las de la fórmula (IX):

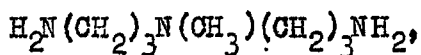


10. en la que X es nil, -O-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>, -NH-,  
 $\begin{matrix} R' \\ | \\ -N- \end{matrix}$ , -S-S-; Z+Z' son alquilo, arilo, cicloalquilo o un radical heterocíclico y p+p' son 0, 1 o 2. Ejemplos ilustrativos son:

15. 4,4'-diamino-2,2'-sulfon-difenilmetano,  
 etilendiamina,  
 m-fenilendiamina,  
 p-fenilendiamina,  
 4,4'-diaminodifenilpropano,  
 4,4'-diaminodifenilpropano,  
 20. 4,4'-diaminodifenilmetano,  
 bencidina,  
 sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo,  
 4,4'-diaminodifenilsulfona,  
 3,3'-diaminodifenilsulfona,  
 25. 4,4'-diaminodifenileter,  
 4,4'-diaminobenzofenona,  
 bis-(4-aminofenil)-N-metilamina,



- 1,5-diaminonaftaleno,  
3,3'-dimetil-4,4'-diaminobisfenilo,  
3,3'-dimetoxibencidina,  
toluendiamina,  
5. metilen bis(o-cloroanilina)  
metilen bis(o-metoxianilina)  
metilen bis(o-metilanilina)  
m-xililendiamina,  
p-xililendiamina,  
10. bis-(4-aminociclohexil)-metano,  
hexametilendiamina,  
heptametilendiamina,  
octametilendiamina,  
nonametilendiamina,  
15. decametilendiamina,  
3-metil-heptametilendiamina,  
4,4'-dimetilheptametilendiamina,  
2,11-diaminododecano,  
2,2-dimetilpropilendiamina,  
20. 3-metoxihexametilendiamina,  
4,4'-(p-aminofenil)disulfuro,  
2,5-dimetilhexametilendiamina,  
2,5-dimetilheptametilendiamina,  
5-metilnonametilendiamina,  
25. 1,4-diaminociclohexano,  
1,12-diaminooctadecano,  
2,5-diamino-1,3,4-oxadiazol,  
 $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2,$   
 $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2,$



- 2-difenilamino-4,6-bis-(m-aminoanilino)-s-triacina,  
2-amino-4,6-bis(m-aminoanilino)-s-triacina,  
2-fenil-4,6-bis(p-aminofenil)-s-triacina,  
2-fenil-4,6-bis(m-aminofenil)-s-triacina,  
2-fenil-4,6-bis(4'-aminoanilin)-s-triacina,  
2-fenil-4,6-bis(3'-aminoanilin)-s-triacina,  
2-anilin-4,6-bis(4'-aminoanilin)-s-triacina,  
2-(N-metilanilino)-4,6-bis(3'-aminoalino)-  
10. -s-triacina,  
2-dimetilamino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-  
-triacina,  
2-difenilamino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-  
-triacina,  
15. 2-difenilamino-4,6-bis(4'-aminoanilino)-s-  
-triacina,  
2-fenil-4,6-bis(2'-metil-4'-aminoanilino)-s-  
-triacina,  
2-difenilamino-4,6-bis(3'-aminociclohexil-  
20. amino)-s-triacina,  
2H,4,6-piperidino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-tria-  
cina,  
2,4-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina,  
2-amino-4,6-bis(3'-aminoanilino)-s-triacina,  
25. 2-difenilamino-4,6-bis[4-(p-aminofenoxi)anili-  
no]-s-triacina,

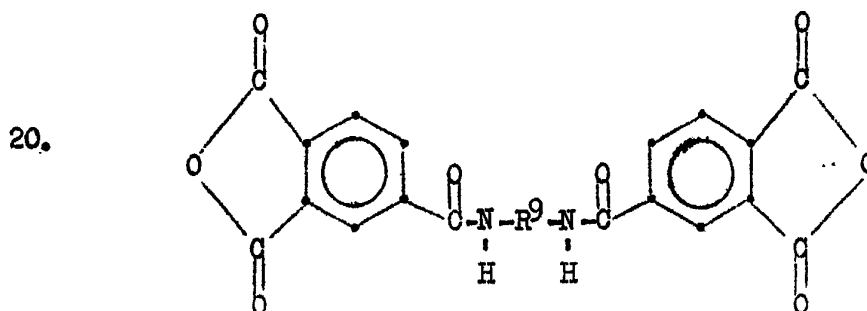
Los poliamida-ácidos de la fórmula II pueden prepararse haciendo reaccionar, por lo general a una temperatura entre 20°C y 120°C, en un disolvente polar



5. anhidro, tal como tetrahydrofurano, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona o piridina, un dianhídrido o mezcla de dos o mas dianhídridos de la fórmula VIII con un exceso de una diamina primaria o una mezcla de dos o mas diaminas primarias.

10. Los poliamida-amida-ácidos de la fórmula IV pueden prepararse haciendo reaccionar anhídrido trimelítico o un derivador espectral, tal como por ejemplo el ácido clorhídrico, con un exceso de una diamina diprimaria o mezcla de diamina diprimaria y un disolvente polar anhídrido tal como dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona, piridina, tetrahydrofurano o dioxano.

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



25. en donde  $R^9$  tiene el significado antes indicado, con un exceso molar de una diamina diprimaria en un disolvente polar anhídrido tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona.

Las cantidades de anhídrido y diamina dipri-



maria para preparar las resinas poliméricas con terminación amínicia se eligen de modo que la relación

$$\frac{\text{Número de moles de diamina}}{\text{Número de moles de anhídrido}}$$

se encuentre en una gama de 2:1 a 1,01:1, más preferentemente de 2:1 a 1,1:1.

5.

Las resinas precursoras de poliamida-ácido de las fórmulas II, III y IV tienen muy buena solubilidad en disolventes polares orgánicos tales como:

- 10. sulfóxido de dimetilo,  
N-metil-2-pirrolidona,  
tetrametilurea,  
piridina,  
dimetilsulfona,  
hexametilfosforamida,
- 15. tetrametilen-sulfona,  
formamida,  
N-metilformamida,  
butirolactona,  
dimetilformamida,
- 20. dimetilacetamida,  
dioxano,  
tetrahidrofurano.

Los disolventes pueden utilizarse solos, en combinación con otros disolventes, o en combinación con disolventes pobres, tales como benceno, benzonitrilo, dioxano, xileno, tolueno, ciclohexano y metil-etil-cetona.

25.

Pueden prepararse soluciones que contengan hasta el 50% en peso de las resinas precursoras de po-



- liamida-ácido y los aditivos de flujo combinados. Las resinas y los aditivos de flujo pueden utilizarse directamente, a partir de solución, para formar laminados, revestimientos para fines decorativos y eléctricos, películas y adhesivos. Los precursores de poliamida-ácido y los flujos pueden precipitarse de sus soluciones mediante un diluyente tal como agua, un hidrocarburo o una cetona como la acetona. Los polvos así obtenidos pueden elaborarse luego utilizando métodos de elaboración de plásticos convencionales, como moldeo en autoclave, moldeo en seco de vacío, compresión y moldeo por inyección. Alternativamente, los precursores de resina de poliamida-ácido pueden precipitarse de la solución y combinarse el aditivo fundente con el polvo de resina después de lo cual se elabora la mezcla ulteriormente.
- 5.
- 10.
- 15.

- La conversión de los precursores de poliamida-ácido de las fórmulas II, IV y V en sus poliimidas de la fórmula III y poliamida-imidas de las fórmulas VI y VII, respectivamente, puede efectuarse calentando las resinas precursoras o sus soluciones entre 80°C y 200°C.
- 20.

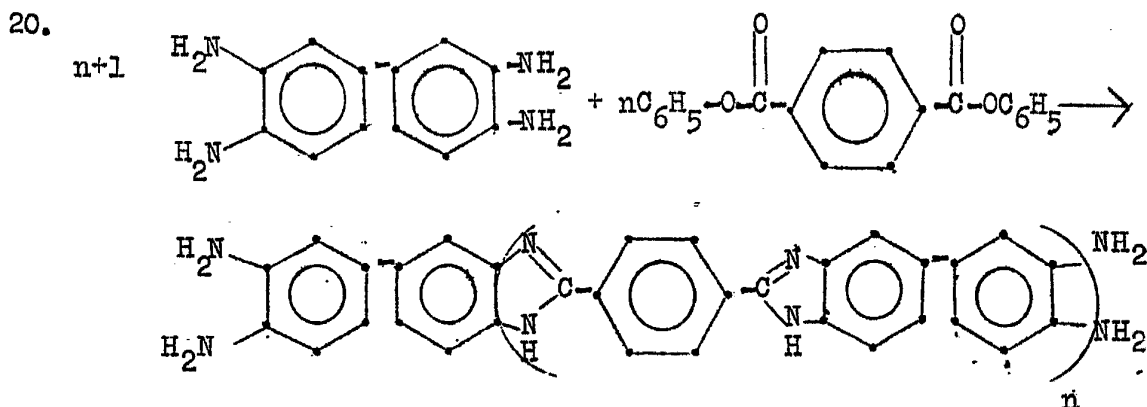
- Los fundentes pueden adicionarse a las poliimidas o las poliamida-imidas en polvo, aisladas y secas, mediante técnicas de mixturación corrientes y pueden elaborarse tal como se ha expuesto antes. Para aquellas poliimidas particulares de la fórmula III y las poliamida-imidas de las fórmulas VI y VII, que son solubles en los disolventes polares antes indicados, los aditivos pueden adicionarse a una solución de resina imidizada y puede darse forma a la resina de laminados, revestimientos, ad-
- 25.



resivos, composiciones de moldeo, etc.

5. Puede ser deseable calentar una solución de la polimida y el aditivo fundente desde la temperatura del ambiente hasta 250°C para aumentar la solubilidad y la estabilidad de la solución. También puede ser deseable calentar la mezcla neta de la polimida o poliimida-imida y el aditivo fundente a 150-250°C, durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y dos horas, para aumentar la solubilidad en disolventes de bajo punto de ebullición, por ejemplo disolventes con un punto de ebullición inferior a 150°C y para disminuir el punto de fusión de la mezcla. El calentamiento de la resina precursora y el aditivo fundente durante un corto período de tiempo polimeriza la mezcla en ligera medida, aumentando el carácter amorfo de la resina y proporcionando una mayor solubilidad y puntos de fusión reducidos.
- 10.
- 15.

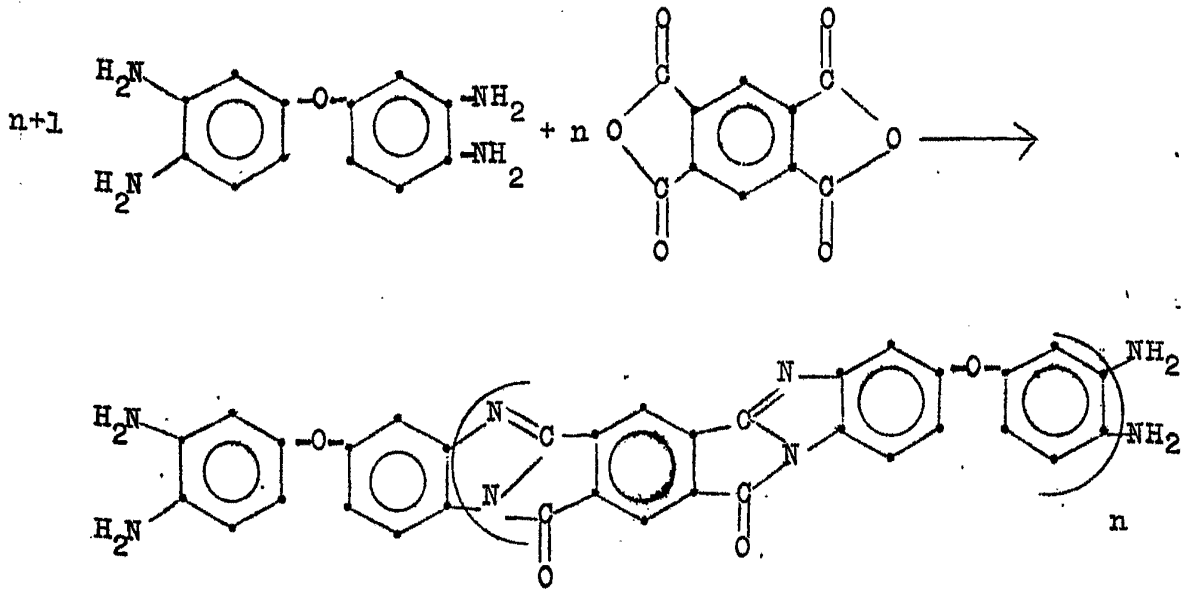
Los polibencimidazoles con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:



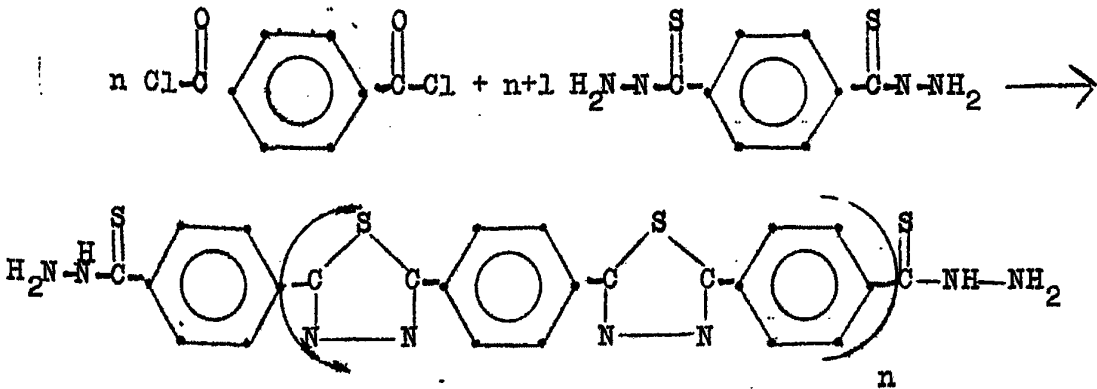
25. Las polipirronas con terminación amínica que



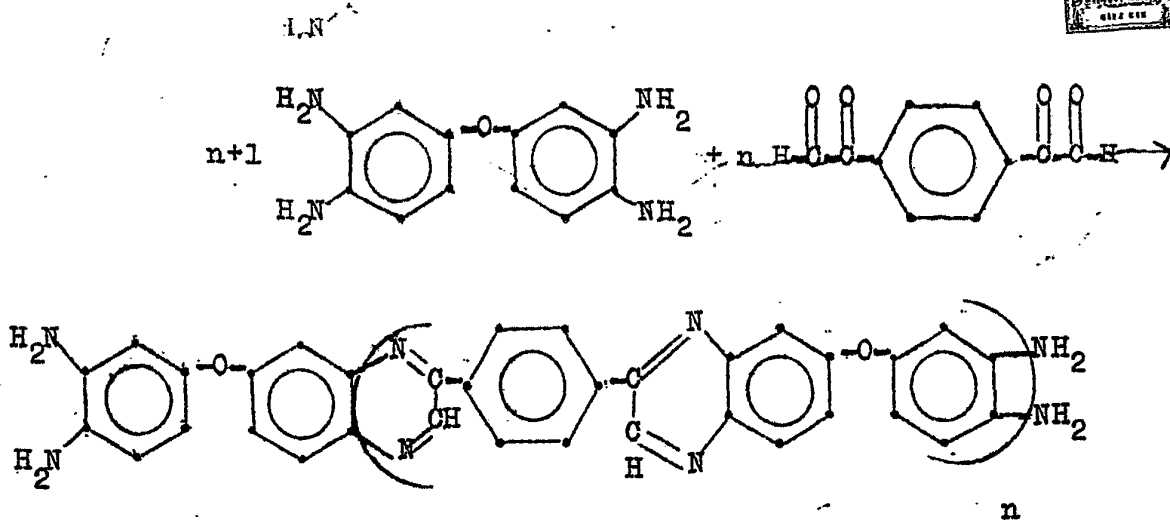
pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente;



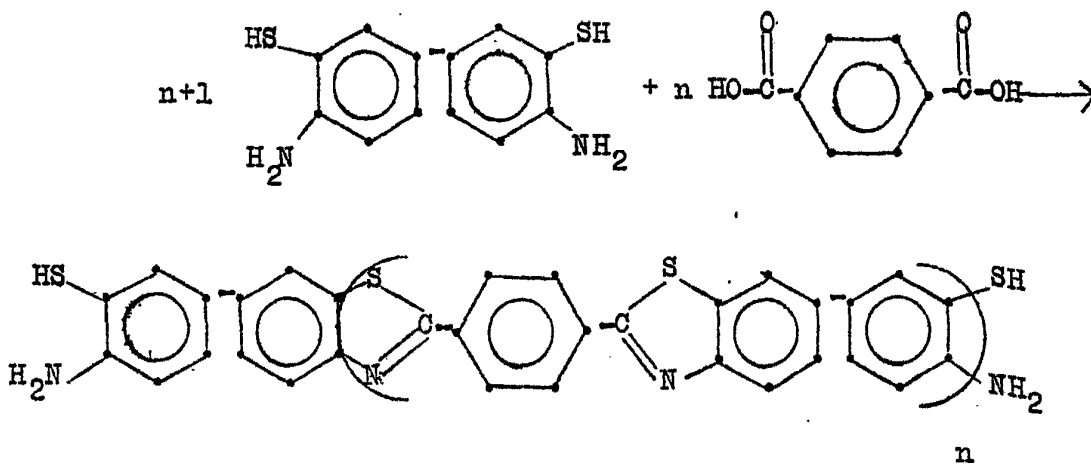
Los politiadiazoles con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:



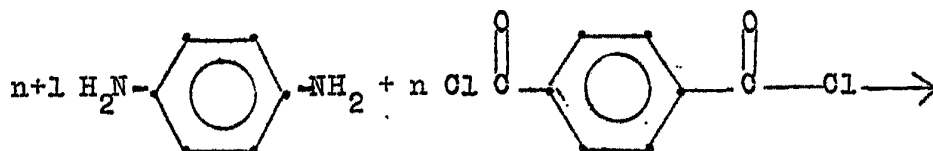
Las poliquinoxalinas con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:

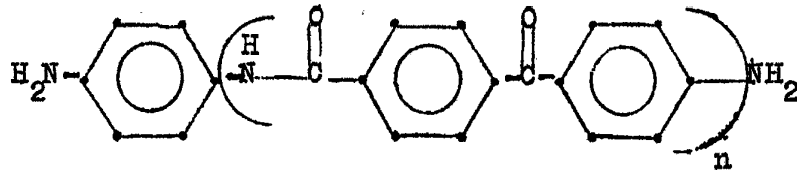


Los polibenzotiazoles con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:



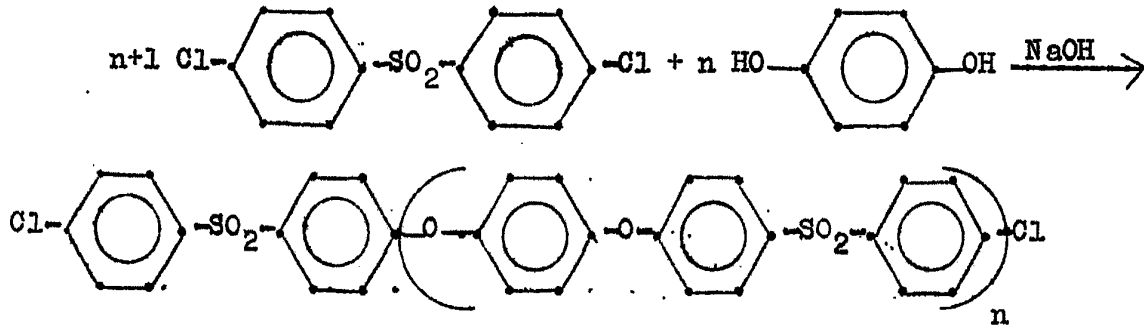
Las poliamidas con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:



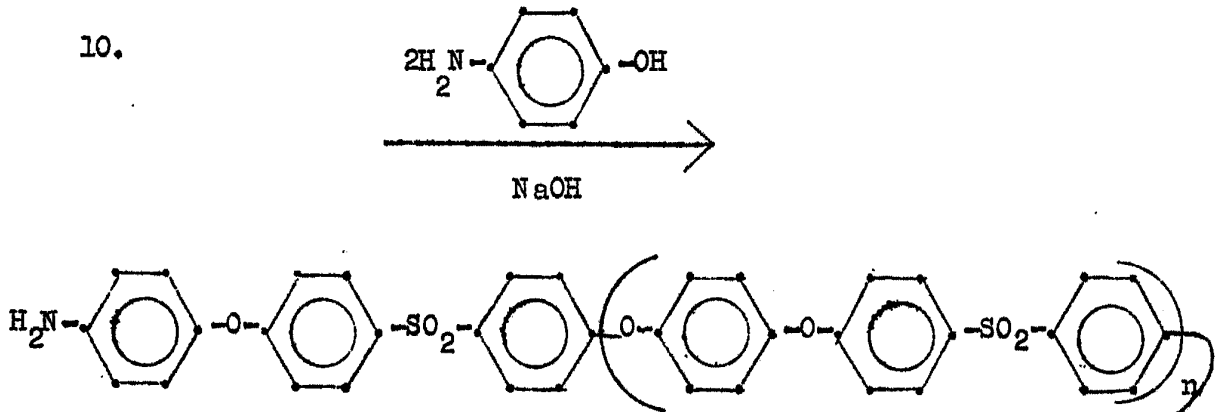


Las poliarilsulfonas con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se preparan con la reacción siguiente:

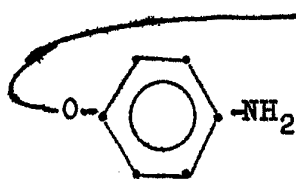
5.



10.



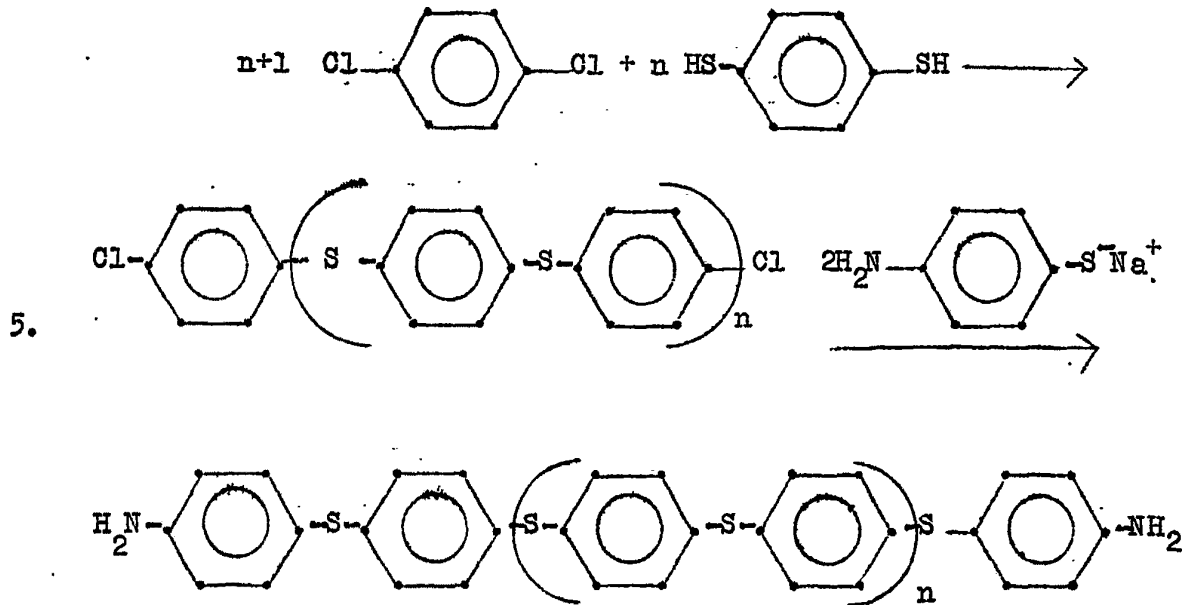
15.



los sulfatos de polifenileno con terminación amínica que pueden elaborarse según este invento se pro-



paren con la reacción siguiente:



10. De cuanto precede resultará evidente que, de conformidad con este invento, puede elaborarse cualquier resina de elevada temperatura proporcionando grupos amínicos primarios terminales a las moléculas del polímero.

15. A las composiciones de este invento pueden adicionarse otros ingredientes apropiados como son rellenos, colorantes, pigmentos, estabilizadores térmicos y de UV y similares, según sea el uso final.

20. Las cianamidas descritas en este invento son fundentes reactivos en presencia de poliimidas con terminación amínica y otros polímeros antes citados. Así pues, éstas hacen que desciendan los puntos de fusión y de ablandamiento de las poliimidas de elevado punto de fusión. Las mezclas de compuestos de cianamida y polí-



- meros con terminación amínica en relaciones molares estequiométricas o superiores funden o se ablandan a una temperatura comprendida entre 175°C y 300°C, facilitando el que pueda llevarse a cabo la elaboración dentro de esta gama de temperatura. Asimismo, los polímeros resultantes de dichas cianamidas y poliimidias con terminación amínica tienen elevados valores  $T_g$  y excelente estabilidad térmica a elevadas temperaturas (300°C). Así pues, las composiciones de resina descritas pueden elaborarse a temperaturas relativamente bajas y encuentran utilidad en donde se requiere estabilidad a alta temperatura.
- 5.
- 10.

Para ampliar la ilustración de la naturaleza de este invento y el procedimiento utilizado para la preparación de las resinas de cadena prolongada y reticulada se ofrecen los ejemplos que se exponen a continuación. Con el fin de resumir se han utilizado abreviaciones para indicar los compuestos que se utilizan repetidamente en este texto. Las abreviaciones tienen el significado siguiente:

- 15.
- 20.
- 25.
- A. "DCP" - N,N-dicianopiperacina,
  - B. "TNCT" - Tris-(N-cianoanilín)-s-triacina
  - C. "MDA" - 4,4'-diaminodifenilmetano,
  - D. "BEDA" - dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos,
  - E. "MOCA" - metilén-bis-(o-cloroanilina)
  - F. "ABG" - 3'-aminobenzoguanemina,
  - G. "AAAT" - 2-amino-4,6-bis(m-aminocanilino)-s-triacina,
  - H. "TMA" - anhídrido trimelítico



I. "DPAAT" - difenilamino-4,6-bis(3'-amino-anilin)-s-triacina.

EJEMPLO 1.

3 MDA: 2 BTDA

5. Se adicionaron en tres porciones, durante un periodo de 30 minutos y a la temperatura ambiente, 322,2 g (1,0 mol) de dianhidrido de ácido benzofenon-tetracarboxílico (BTDA) a 295,9 g (1,5 mol) de metilen-dianilina (MDA) disuelta en 1350 g de N-metilpirrolidona (NMP). Se calentó la mezcla reaccional a 60°-70° para producir la solución. Este procedimiento da por resultado la formación del ácido amínico con terminación amínica (1A). El calentamiento a 200° durante 1 hora imidiza el prepolímero. El prepolímero precipita mientras se calienta a 200°. Después del enfriamiento se vierte la mezcla en un volumen igual de agua. La filtración del sólido, el lavado con agua y el secado bajo vacío a 140°-160° dió 569 g de producto (1A').
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2.

20. 3 MOCA: 2 BTDA

- Se adicionaron en tres porciones, durante un periodo de 30 minutos y a la temperatura del ambiente, 451 g (1,4 moles) de BTDA a una solución de 561,0 g (2,1 moles) de metilen-bis-(O-cloroanilina) (MOCA) en 1350 g de DMF. Después de obtenida la solución, se calentó la mezcla reaccional a 140°-150° durante 3 horas. La poliimida con terminación amínica resultante permanece en solución (2A) aún después de enfriamiento a la temperatura del ambiente. Esta poliimida puede aislarse con
- 25.



la adición de la solución de DMF a 12 litros de agua, filtrando el sólido y luego secándolo a 150°C durante 48 horas bajo vacío. Rendimiento = 955 g (2A').

EJEMPLO 3.

5. 3 MOCA; 2 BTDA

Se adicionaron en tres porciones, durante un periodo de 15 minutos y a la temperatura del ambiente, 0,66 g (0,30 moles) de BTDA a 12,0 g (0,045 moles) de MOCA disueltos en 40 g de THF. Después de agitar la solución durante 24 horas a la temperatura del ambiente se separó el THF utilizando un evaporador Rinco. El polvo de ácido amínico con terminación amínica residual se imidizó mediante calentamiento en un horno a 200°C durante 2 horas.

15. EJEMPLO 4.

2 ABG; BTDA

Se adicionó 1,61 g (0,05 moles) de BTDA, en 2 porciones y durante un período de 10 minutos, a 2,02 g (0,01 mol) de 3-aminobenzoguanamina (ABG) disuelto en 15 g de NMP a 110°C. Después de agitar durante 24 horas a la temperatura del ambiente se calentó la solución a 200°C durante 1 hora. Con el enfriamiento a la temperatura del ambiente precipitó el prepolímero imidizado. Se vertió la mezcla en agua, y el sólido resultante se filtró, se lavó con agua y se secó.

25. EJEMPLO 5.

2 ABG; MDA; 2 BTDA

Se adicionaron 101,1 g (0,50 moles) de ABG a una solución de 49,3 g (0,25 moles) de MDA en 600 g



de NMP. Se calentó la mezcla a 110° para producir la solución. Se adicionó a esta solución 161,1 g (0,50 moles) de BTDA en tres porciones durante un período de 30 minutos. Este procedimiento proporciona el ácido amínico con terminación benzoguanamínica (5a).

5.

El calentamiento del ácido amínico a 200° durante 1 hora imidiza el prepolímero. Precipita de la solución el prepolímero imidizado con terminación benzoguanamínica. Se aísla con la adición de agua, se filtra y se seca en una estufa a 180°-200° durante 48 horas (5b).

10.

EJEMPLO 6

2 ABG:MOCA:2 BTDA

Se adicionaron 12,89 g (0,04 mol) de BTDA a una solución de 5,34 g (0,02 mol) de MOCA y 8,09 g (0,04 mol) de ABG en 48 g de NMP a 120°. Después de obtenida la solución se calentó la mezcla reaccional a 200° durante 1 hora. Después del enfriamiento se vir-  
tió en agua la mezcla reaccional. Se aisló el prepolí-  
mero imidizado filtrando el sólido y secándolo a 180°-  
200° durante 24 horas bajo vacío. Rendimiento = 24,5 g  
(5a).

15.

20.

EJEMPLO 7

2 ABG:DPAAT: 2 BTDA

Se adicionaron en tres porciones y a la tempe-  
ratura del ambiente 0,04 mol de BTDA a 0,04 mol de ABG y  
0,02 mol de DPAAT en 50 g de DMF. Después de la solución  
el producto resultó ácido amínico con terminación de ben-  
zoguanamina.

25.

EJEMPLO 8



2 ABG: 2 MDA: 2 BTDA

Utilizando 0,02 mol de ABG, 0,02 mol de MDA y 0,03 mol de BTDA en 33 g de DMF se preparó el ácido amíco con terminación de benzoguanamina.

5. EJEMPLO 9

2 ABG: 2 MOCA: 3 BTDA

10. Se adicionaron 0,75 moles de BTDA, en cuatro porciones y durante un período de 20 minutos, a una solución de 0,50 mol de MOCA y 0,50 mol de ABG en 865 g de DMF. Se calentó la mezcla en reflujo durante 3 horas. Este procedimiento proporciona una poliimida con terminación de benzoguanamina soluble (9a).

15. El prepolímero imidizado puede aislarse mediante precipitación con agua, filtración y luego secado del sólido a 160°-200° durante 24 horas (9b).

EJEMPLO 10

2 ABG: 2 DPAAT: 2 BTDA

20. Se adicionaron 0,03 mol de BTDA en 3 porciones y durante un período de 15 minutos a una solución de 0,02 mol de DPAAT y 0,02 mol de ABG a 100° en 50 g de NMP. El calentamiento subsiguiente a 200° durante 1 hora dió un prepolímero imidizado soluble (10a).

25. El prepolímero puede aislarse en la forma usual mediante precipitación con agua seguido de secado a 180°-200° (10b).

EJEMPLO 11

3 DPAAT: 2 BTDA

Se adicionaron en tres porciones, durante un período de 25 minutos, 8,05 (0,025 mol) de BTDA a una so-



- lución de 20,5 g (0,0375 mol) de DPAAT (acomplejada con un mol de dioxano) en 75 g de NMP. Se agitó la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente durante 3 horas y luego se calentó a 200° durante 1 hora. El enfriamiento a la temperatura del ambiente dió una solución de NMP para la poliimida con terminación amínica (11a).
- 5.

EJEMPLO 12

2 DPAAT:AAAT:2 BTDA

- Se adicionaron 0,02 mol de BTDA en tres porciones durante un período de 25 minutos a una solución de 0,02 mol de DPAAT y 0,01 mol de AAAT en 60 g de NMP. Después de agitar a la temperatura del ambiente durante una noche se calentó el prepolímero a 200° durante 1 hora lo que dió la poliimida con terminación amínica (12a).
- 10.

15. EJEMPLO 13

2 MDA:2 BTDA + 2 DCP

1) Película

- Se adicionaron 0,02 mol de DCP a una solución de 0,01 mol del ácido amínico con terminación amínica (1A) a partir de MDA y BTDA. Se obtuvo una película revistiendo aluminio con la solución y curando luego el sistema de resina a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 300°C durante 1 hora y manteniendo luego la temperatura a 300° durante 1 hora.
- 20.

2) Polvo de moldeo

- Se combinó la poliimida con terminación amínica a partir de 3 MDA:2 BTDA (1A) con 2 moles de DCP. Luego se combinó esta mezcla con cuarzo en polvo al 50% y se moldeó por compresión a 232°C y 288°C para obtener
- 25.

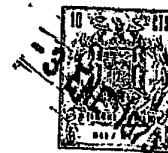


placas de 1/4". Los resultados se resumen en la tabla que sigue.

Resultados de moldeo por compresión

Relleno de cuarzo en polvo al 50% - espesor 1/4"

5.		3 MDA; 2 BTDA	
		<u>+ 2 DCP</u>	
	<u>Condiciones de moldeo</u>		
	Temp. °C	288	232
	Presión, kg/cm <sup>2</sup>	211	211
10.	Tiempo en min.	20	60
	<u>Resistencia a la flexión, lib/pulg.<sup>2</sup> K</u>		
	Temperatura ambiente	14,5	8,6
	232°C	-	5,2
	288°C	6,1	-
15.	<u>Módulo de flexión, lib/pulg.<sup>2</sup> M</u>		
	Temperatura ambiente	1,41	1,59
	450°F	-	0,78
	550°F	0,51	-
	<u>Condiciones de post-curado:</u> Temperatura ambiente a 305°C		
20.		durante un período de 24 horas.	
	<u>Resistencia a la flexión, lib/pulg.<sup>2</sup> K</u>		
	Temperatura del ambiente		8,1
	288°C		5,2
25.	<u>Módulo de flexión, lib/pulg.<sup>2</sup> M</u>		
	Temperatura ambiente		1,60
	288°C		0,70.



EJEMPLO 14

3 MDA: 2 BTDA + TNCT

1) Película

5. Se revistió aluminio con una solución de DMF del ácido amíco con terminación amínica obtenido a partir de 3 MDA: 2 BTDA y TNCT en una relación molar de 3:2. El curado, como se ha indicado en el ejemplo 13(1), dió una película coherente.

2) Moldeo

10. Se combinó la polimida con terminación amínica obtenida a partir de 3 MDA: 2 BTDA con 2 moles de TNCT. Se combinó esta mezcla con cuarzo en polvo al 50% y luego se moldeo por compresión a 288°C/211 kg/cm<sup>2</sup> durante una hora, lo que dió una placa dura de 1/4" bien consolidada.

15.

EJEMPLO 15

3 MOCA: 2 BTDA + DCP

1) Resina de laminado

20. Se calentó a 200°C durante 2 horas una mezcla de la polimida 3MOCA: 2 BTDA con terminación amínica, (2A') y 1 mol de DCP. Se disolvió el polvo al 50% en una mezcla disolvente de 9 partes de MEK por 1 parte de DMF en peso. El barniz resultante se utilizó para preparar tejido de vidrio 181E (acabado A 1100). Se

25. corto el preparado en pliegues de 6" x 6". Se preparó un laminado de doce pliegues sometiénolo a la etapa "B" y 204°C durante 1 hora y sometiénolo luego a 6,3 kg/cm<sup>2</sup> a 204°C durante 3 horas.



Temp.	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Resistencia a la cizalladura de corto tramo
Temp. amb.	34.800 lib/pulg <sup>2</sup> .	2,87x10 <sup>6</sup> lib/p <sup>2</sup>	1531 lib/pulg <sup>2</sup> .

El laminado se curó luego a una temperatura comprendia entre el ambiente y 300°C durante 24 horas.

5.	Temp.	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Resistencia a la cizalladura de corto tramo
	Temp. amb	70.300 lib/pulg <sup>2</sup> .	300x10 <sup>6</sup> lib/p <sup>2</sup> .	5697 lib/pulg <sup>2</sup> .
	288°C	53.400	2.56x10 <sup>6</sup>	3122

2) Polvo de moldeo

10. Se combinaron entre sí cantidades equimolares de polvo imidizado de 3 MOCA; 2 BTDA y DCP. Se combinó la mezcla resultante con cuarzo en polvo al 50% y se moldeo por compresión a 232°C / 211 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 hora para obtener una placa de 1/4" bien consolidada.

3) Película

15. Se revistió lámina de aluminio con una solución del 50% en peso de cantidades equimolares de poliimida con terminación amínica de 3 MOCA; 2 BTDA y DCP en DMF. El curado en la forma usual (ejemplo 14) dió una película coherente.

20.

EJEMPLO 16

2 ABG; MDA; 2 BTDA + 2 DCP

1) Resina de laminado

25. Se preparó una solución del ácido amínico con terminación de benzoguanamina (ejemplo 5a) y DCP en una relación molar de 1:2, respectivamente, en 33% en peso de NMP. La solución se utilizó para preparar tejido de vidrio 181E (acabado AL100) a través de un procedimiento



de doble inmersión. El contenido de resina en el vidrio fué del 34%. Se preparó un laminado de 6" x 6" y doce pliegues a 204°C/6,3 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 hora.

2) Película

5. Se vertió aluminio con una solución NMP del ácido amfco y DCP y se curó en la forma usual, lo que dió una película coherente.

3) Polvo de moldeo

10. Se combinó el prepolímero de benzoguanamina imidizada (ejemplo 5b) con 2 moles de DCP. Luego se combinó esta mezcla con cuarzo en polvo al 50% y se moldeó por compresión a 232°C/211 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 hora para obtener una placa de 1/4".

Temp.	Módulo de flexión	Resistencia a la flexión
15. Temp. ambiente	1,66 x 10 <sup>6</sup> lib/pulg <sup>2</sup> .	6020 lib/pulg <sup>2</sup> .
232°C	0,91 x 10 <sup>6</sup>	3790 "

EJEMPLO 17

2 ABG; 2 MOCA; 3 BTDA + 3 DCP

1) Resina de laminado

20. Se adicionaron 3 moles de DCP a un mol de la poliimida con terminación de benzoguanamina en DMF (ejemplo 9a). Se sometió a reflujo la solución durante 2 horas, lo que dió 42% en peso de barniz. Se preparó un producto con este barniz y tejido de vidrio 181E con resina al 30%. Se obtuvo un laminado de 6"x6" y 25. doce pliegues aplicando 6,3 kg/cm<sup>2</sup> a 204°C durante 3 horas.



Temp.	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Resistencia a la cizalladura de corto tramo
Temp. amb.	24.600 lib/pulg <sup>2</sup> .	2,58 x 10 <sup>6</sup> lib/p <sup>2</sup>	1908 lib/pulg <sup>2</sup>

El laminado se curó posteriormente a una temperatura comprendida entre la ambiente y 300°C durante un período de 24 horas.

5.

	Resistencia a la flexión	Módulo de flexión	Resistencia a la cizalladura de corto tramo
Temp. amb.	66.500 lib/pulg <sup>2</sup>	2.17x10 <sup>6</sup> lib/p <sup>2</sup>	4866 lib/pulg <sup>2</sup> .
288°C	42.100	2.21x10 <sup>6</sup>	3409

2) Polvo de moldeo

Se combinó el polvo de poliimida con terminación amínica (ejemplo 10) con tres moles de DCP. La combinación ulterior con cuarzo en polvo al 50% dió un material que se moldeó por compresión a 204°C y a 232°C durante 1 hora a 300 Libras por pulgada cuadrada. En ambas pruebas se obtuvieron placas de 1/4" bien consolidadas.

10.

3) Película

15.

Se obtuvo una película revistiendo aluminio con una solución de DMF del prepolímero y DCP y curándola como se ha descrito antes.

EJEMPLO 18

20.

2 ABG:BTDA + DCP

Se fundió a 165° una mezcla de la imida de 2 ABG:BTDA y DCP en una relación molar de 1:2 respectivamente y se curó para obtener un material vítreo duro.

EJEMPLO 19

25.

2 ABG:BTDA + TNCT

Se fundió a 200-210° una mezcla de la imida de



2 ABG:BTDA y TNCT en una relación molar de 3:4, respectivamente, y luego se curó a 210-215<sup>o</sup>, durante 30 minutos para obtener un material vítreo.

EJEMPLO 20

5. 2 ABG:MOCA; 2 BTDA + DCP

Se fundió una mezcla de la poliimida con terminación de benzoguanamina (ejemplo 6) y DCP en una relación molar de 1:2, respectivamente, y luego se curó durante 7 minutos a 260<sup>o</sup>C para obtener un material vítreo duro.

10. EJEMPLO 21

2 ABG:MOCA; 2 BTDA + TNCT

Se fundió una mezcla de la poliimida y TNCT en una relación molar de 3:4, respectivamente, y se curó durante 3 minutos a 260<sup>o</sup>C.

15. EJEMPLO 22

2 ABG; 2 DPAAT; 3 BTDA + DCP

Se combinó en seco la poliimida con terminación de benzoguanamina (ejemplo 10b) y DCP en una relación molar de 1:3, respectivamente.

20. La mezcla se fundió a 160<sup>o</sup>-170<sup>o</sup> y se curó a 200<sup>o</sup> durante 1 hora y 50 minutos para obtener un producto vítreo duro.

EJEMPLO 23

2 DPAAT; AAAT; 2 BTDA + DCP

25. Se revistió aluminio con una solución de NMP de la poliimida con terminación amínica (ejemplo 12) y DCP en una relación molar de 1:2. El curado a una temperatura comprendida entre la ambiente y 250<sup>o</sup> durante un período de 35 minutos seguido de 1 hora a 250<sup>o</sup>C dió



una película coherente. Otra prueba utilizando 3 moles de DCP y 1 mol del prepolímero dió el mismo resultado.

EJEMPLO 24

3 DPAAT; 2 BTDA + DCP

5. Se preparó una película a partir de la poliimida con terminación amínica (ejemplo 11) y 1 mol de DCP mediante curado a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 300°C durante una hora seguido de otra hora a 300°C.

10. EJEMPLO 25

Efecto de DCP y TNCT en los puntos de ablandamiento de los prepolímeros

	<u>Prepolímero solo (imidizado)</u>	<u>3 prepolímero + 4 TNCT</u>	<u>Prepolímero + DCP</u>
	2 ABG; MDA; 2 BTDA	265°C.	210°C
15.	2 ABG; MOCA; 2 BTDA	255	160
	2 ABG; DPAAT; 2 BTDA	265	160
	2 ABG; 2 MOCA; 3 BTDA	265	--
			175-185
			170-180 (3 moles de DCP)
20.	2 ABG; 2 DPAAT; 3 BTDA	280-290	--
			160-170 (3 moles de DCP)
	3 MOCA; 2 BTDA	285	--
			170-185 (1 mol de DCP)

EJEMPLO 26

Tg de prepolímeros curados con cianamidas

	<u>Resina</u>	<u>Tg</u>
25.	2 ABG; MDA; 2 BTDA + 2 DCP	330°
	2 ABG; 2 MOCA; 2 BTDA + 3 DCP	350
	3 MOCA; 2 BTDA + DCP	345



	<u>Resina</u>	<u>Tg</u>
	3 MDA; 2 BTDA + 2 DCP	350
	3 (3 MDA; 2 BTDA) + 2 TNCT	310
	3 DPAAT; 2 BTDA + DCP	330
5.	3 (DPAAT; 2 BTDA) + TNCT	305
	2 DPAAT; AAAT; 2 BTDA + 2 DCP	343
	3 (2 ABG; DPAAT; 2 BTDA) + 4 TNCT	320

EJEMPLO 27

3 MDA; 2 TMA

10. Se adicionaron en tres porciones, durante un período de 30 minutos y a la temperatura del ambiente, 1,0 mol de cloruro de ácido de anhídrido trimelítico a 1,5 mol de MDA disuelto en 1300 g de DMF. Se agitó la mezcla reaccional durante una noche a la temperatura del ambiente. Con este procedimiento se obtuvo el ácido amínico de poliamida con terminación amínica (27A). El ácido amínico de poliamida con terminación amínica se aisló vertiendo la solución de DMF (28A) en 10 veces su volumen de hidróxido sódico acuoso al 5% y filtrando el sólido. El calentamiento del sólido a 200°C durante 3 horas dió la poliamida-imida con terminación amínica (27B).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 28

Polvo de moldeo

25. Se combina la poliamida-imida con terminación amínica (27B) con 2 moles de DCP. Luego se combina esta mezcla con 50 g de cuarzo en polvo y se moldea por compresión a 288°C/211 kg/cm<sup>2</sup> durante 1 hora para obtener una placa dura de 1/4" bien consolidada.



EJEMPLO 29

Polímero de poliquinoxalina con terminación amínica  
(BTADA: 2 PDG)

5. Se adicionaron en porciones y a la temperatura del ambiente 0,20 moles de dihidrato de p-fenilen-diglicoxal (PDG) a 0,30 mol de 3,3',4,4'-tetraminodifeniléter (TADE) en 200 cc de hexametilfosforamida. Se calentó la mezcla reaccional a 200°C durante un período de 2 horas seguido de calentamiento a 200°C durante 3 horas. Este procedimiento da la solución del polímero de poliquinoxalina con terminación amínica (29A).
- 10.

15. A la solución de prepolímero con terminación amínica (29A) se adicionan 0,20 moles de N,N'-diciano-piperacina. Se obtiene una película colando la solución sobre aluminio y curandola luego a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y 300°C durante 1 hora seguido del mantenimiento de la temperatura a 300°C durante otra hora.

= . =

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 430967 del 4 de Enero de 1974.

25. 1. Un procedimiento para la preparación de polímeros de elevada temperatura, cadena prolongada y altamente reticulados, caracterizado porque en su reali-



zación comprende calentar una composición reaccional formada por:

- 5. (a) una resina de prepolímero que sustancialmente presenta únicamente grupos terminales amínicos primarios, y
- (b) alrededor de 0,5 a 5,0 equivalentes molares por mol de (a) de una cianamida de una amina secundaria polifuncional.

10. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición reaccional comprende un exceso estequiométrico de (b).

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque (b) es una cianamida de una amina secundaria difuncional.

15. 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente (b) se selecciona de N,N'-dicianopiperacina, ó tris-(N-cianoanilino)-s-triacina, ó viene representado por la fórmula:



en la que

R es un grupo alquilénico, arilénico o heterocíclico, y

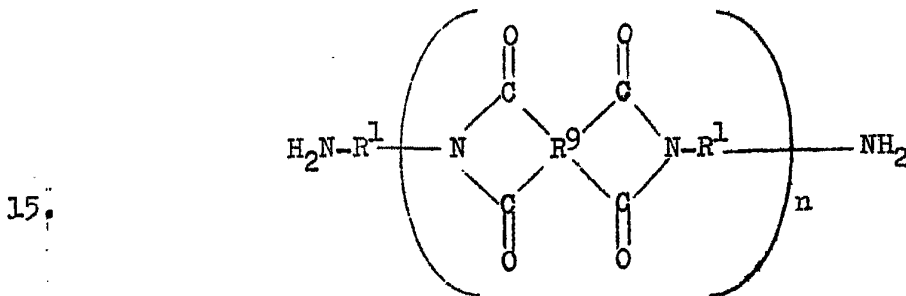
25. R' y R'' son, individualmente, arilo, alquilo, un radical heterocíclico o junto con -N-R-N- un anillo



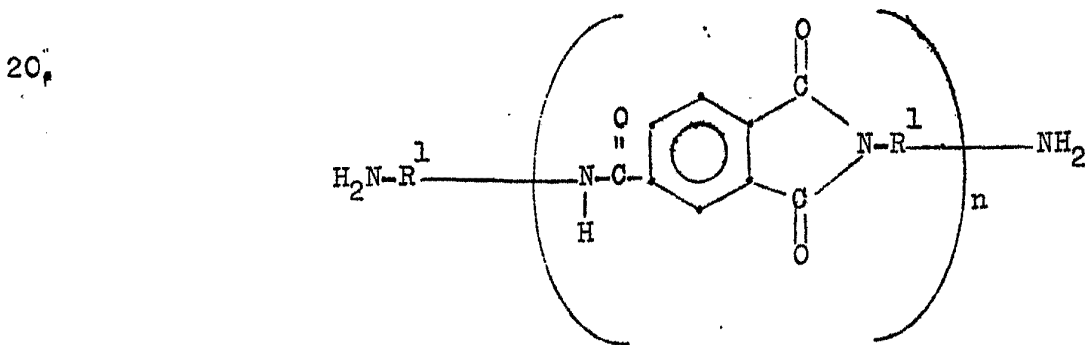
heterocíclico.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque (a) se selecciona entre un ácido de poliamida con terminación amínica, un ácido de poliamida-amida con terminación amínica, una poliamida con terminación amínica, y una poliamida-imida con terminación amínica.

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque, especialmente, (a) es una resina de poliimida que tiene la fórmula



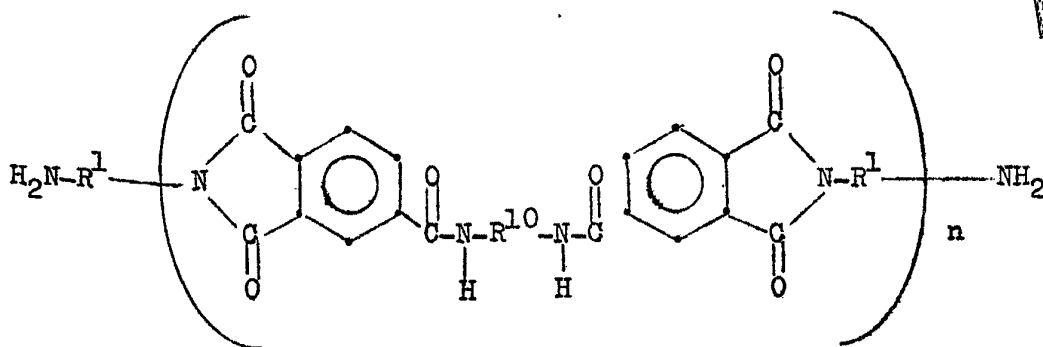
o una resina de poliamida-imida que tiene las fórmulas



25. y



5.



en donde

10.

$R^9$  es un radical tetavalente alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico que contiene, por lo menos, 2 átomos de carbono,

15.

$R^1$  y  $R^{10}$  son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquilénico que contiene de 2 a 12 átomos de carbono; un grupo cicloalquilénico que contiene de 4 a 6 átomos de carbono; un grupo arilénico o un grupo heterocíclico;

$n$  es un número entero comprendido entre 1 y 100.

20.

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la composición reaccional formada por a) y b) se calienta a una temperatura comprendida entre 150 y 300°C, de preferencia entre 200 y 300°C, durante un período de 3 minutos a 24 horas, de preferencia de 2 a 24 horas.

25.

8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición reaccional se elabora utilizando técnicas de elaboración

43 3 506

de plásticos, como laminado en autoclave y seco de vacío y moldeo por compresión e inyección.

5. 9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento de la composición reaccional se efectúa parcialmente en presencia de un disolvente orgánico.

10. 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma particular de realización, (a) es una resina de prepolímero obtenida a partir de 3 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y 2 moles de dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) contiene dos moles de N,N'-diciano-piperacina.

15. 11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma particular de realización (a) es una resina de prepolímero obtenida a partir de 3 moles de metilen-bis-(o-cloroanilina) y 2 moles de dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) es 1 molde N,N'-dicianopiperacina.

20. 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma particular de realización (a) es 3 moles de una resina de prepolímero obtenida a partir de 3 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y 2 moles de dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) es 2 moles de tris-(N-cianoanilina)-s-triacina.

43 3 506



5. 13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma de realización, (a) es una resina de prepolímero obtenida a partir de 2 moles de 3'-aminobenzoguanamina, 1 mol de 4,4'-diaminodifenilmetano y 2 moles de dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) es 2 moles de N,N'-dicianopiperacina.
10. 14. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma de realización, (a) es un prepolímero obtenido a partir de 2 moles de 3'-aminobenzoguanamina, 2 moles de metilen-bis-(o-cloroanilina) y 2 moles de dianhídridos 3,3',4',4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) es 3 moles de N,N'-dicianopiperacina.
15. 15. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma particular de realización (a) es 3 moles de una resina de prepolímero obtenida a partir de 2 moles de 3'-aminobenzoguanamina, 1 mol de metilen-bis-(o-cloroanilina) y 2 moles de dianhídridos 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílicos y (b) es 4 moles de tris-(N-cianoanilin)-s-triacina.
20. 16. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma particular de realización, (a) es una resina de prepolímero obtenida a partir de 3 moles de cloruro de ácido anhídrido trimelítico y 2 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y (b) es 2 moles de
- 25.

43 3 50 6



N,N'-diclanopiperacina.

17. Un procedimiento para la preparación de polí-  
meros de elevada temperatura.

5. Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 45 hojas foliadas y es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Enero de 1975

P.a.

JAI ME ISERN

P. p.

Firmado: JOSE F. NIETO