

433005

433805

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES DE ESPUMA TERMOESTABLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

Int. Cl.²: C08J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mezclas elaborables para formar materiales espumosos termorresistentes, las cuales contienen poliimidias de determinados ácidos dicarboxílicos y azometinas y dan materiales espumosos de gran termoestabilidad y buena resistencia a los agentes químicos.

En las patentes norteamericanas nº 3.249.561 y 3.310.506 se describe la preparación de materiales espumosos que contienen grupos imídicos. Para ello, sin embargo, deben formarse a partir de los anhídridos de

ácidos tetracarboxílicos y diaminas soluciones diluidas de ácidos poliamídicos con índices de viscosidad críticos muy determinados, darles una forma determinada, después del desarrollo de la estructura espumosa excluir el disolvente a temperaturas elevadas (alrededor de 300° C) y convertirlas a temperaturas más altas, con segregación de compuestos de peso molecular bajo, en una poliimida.

Este procedimiento complicado tiene además la desventaja de condiciones de trabajo difíciles de controlar, como, por ejemplo, una temperatura uniforme en todo el cuerpo de moldeo durante el secado y durante la formación de la imida. A causa de ello, la ciclización puede desarrollarse incompletamente. Dado que la ciclización y la segregación de los compuestos de peso molecular bajo se realizan en un cuerpo de moldeo ya espumoso, la estructura de la espuma (por ejemplo, la densidad y el tamaño de los poros) puede alterarse en forma incontrolable y desventajosa.

En la patente norteamericana nº 3.705.118 se describe igualmente la preparación de cuerpos de moldeo que contienen grupos imídicos. Para ello se parte también de una solución diluida de un ácido poliamídico. Únicamente es posible preparar cuerpos de espuma delgados. Las propiedades de la espuma ya formada pueden ser alteradas ulteriormente en forma incontrolable y desventajosa por la ciclización del ácido poliamídico para formar la poliimida es decir, por la segregación de compuestos de peso molecular bajo.

En la descripción de la patente alemana nº 2.253.753 se describe la preparación de una espuma de poliimida a base de derivados polifuncionales de ácidos carboxílicos aromáticos y poliisocianatos orgánicos.

5. Los materiales de partida necesarios para la preparación del material espumoso pueden mezclarse sólo inmediatamente antes de la preparación. El proceso de preparación adolece de los inconvenientes de un procedimiento de dos componentes: la mezcla reaccional lista no puede guardarse por mucho tiempo antes de la elaboración. La densidad de la espuma está determinada fundamentalmente por la cantidad de anhídrido carbónico que se origina. Esta, a su vez, está influenciada por las cantidades combinadas entre sí de poliisocianato y derivado de ácido carboxílico.
- 10.
- 15.

Según la memoria de la patente alemana núm. 1.912.551, se obtienen materias espumosas de poliimida por calentamiento de determinadas cantidades de un ácido poliimídico y una poliimida. Los ácidos poliimídicos se originan por reacción de una diamina con ácidos tetra-carboxílicos o ciertos derivados de éstos. El inconveniente de este procedimiento consiste en que en los compuestos de peso molecular bajo desdoblados durante la ciclización sirven de propulsores durante la espumación.

- 20.
25. La densidad de la materia espumosa está condicionada fundamentalmente por la cantidad de estos productos de escisión. Esta, a su vez, está determinada por la cantidad de ácido poliamídico introducida. Para preparar espumas reproducibles, deben prepararse y utilizarse

ácidos poliamídicos con cantidades exactamente iguales de sustancias volátiles. Por otra parte, la fabricación del material en estado B, más ligero específicamente, exige un procedimiento dispendioso. Además, la preparación del cuerpo espumoso listo necesita varias horas de calentamiento a 250°C por lo menos.

5.

En la patente francesa nº 1.555.564 se menciona ciertamente la preparación de un material multicelular a partir de bis-maleinimida y diaminas aromáticas diprimarias; pero faltan todos los datos referentes a los materiales de partida, a sus proporciones de mezcla, a la naturaleza y la cantidad del propulsor, a la elaboración y a las propiedades finales. El sistema descrito es poco apto para la fabricación de material espumoso: aún a 200°C, el endurecimiento es demasiado lento en relación a la formación de espuma; la espuma ya formada se vuelve a deshacer antes de que se endurezca. Resultan así productos con poros muy irregulares o sea productos con propiedades finales malas.

10.

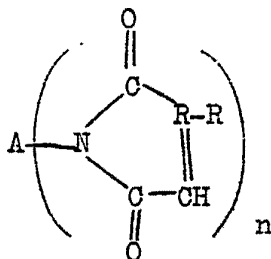
15.

20.

Las mezclas conformes al invento que aquí se expone conducen a materiales espumosos que carecen de los inconvenientes mencionados. Se caracterizan por contener :

a) una diimida o triimida de la fórmula I

25.

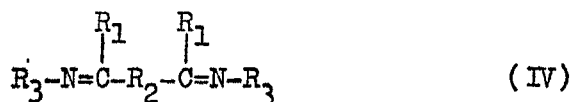
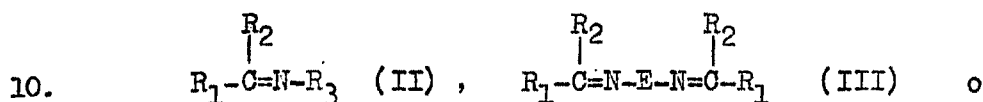


(I)

en la que

- A significa un radical orgánico n-valente con 2 átomos de carbono a lo menos y 30 átomos de carbono a lo sumo,
5. R significa hidrógeno o metilo
- y
- n significa 2 ó 3,

b) una azometina de la fórmula II, III o IV



donde

15. R_1 significa un átomo de hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático, cicloalifático-alifático o aromático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático,
20. R_2 y R_3 tienen el mismo significado que R_1 , con la excepción de hidrógeno, y R_1 junto con R_2 y con inclusión del átomo de carbono que lleva ambos substituyentes puede significar también
25. E representa un radical orgánico divalente con 2 a 30 átomos de carbono,

y

c) un propulsor sólido para la formación de la espuma.

De preferencia, las mezclas de este invento contienen además una poliamina de la fórmula V



en la que

5. D significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono e
y significa un número por valor de 2 a 4.

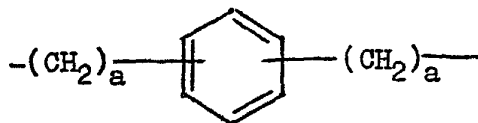
Contienen además con ventaja un "kicker" para el propulsor y/o un agente tensioactivo.

10. Las poliimidas de la fórmula I constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse empleando los métodos descritos en la patente norteamericana nº 3.010.290 y en la patente británica nº 1.137.592 por reacción de las diaminas o triaminas respectivas con

15. anhídrido maleico o anhídrido citracónico en un disolvente polar y en presencia de un catalizador.

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

20.



25.

donde

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

El símbolo A puede comprender también varios

- radicales fenilénicos o ciclohexilénicos que yuxtacondensados, están ligados por un enlace simple de valencia, por un átomo o por un grupo inerte (como, por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre), por grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono o por los grupos siguientes : -CO-, -SO₂-, -NR- (R=Alquilo), -N=N-, -CONH-, -COO-, -CONH-A-NHCO-, O=P(O-)₃.
- 5.

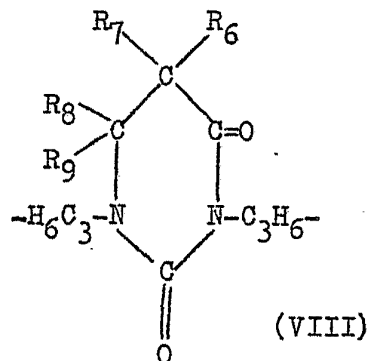
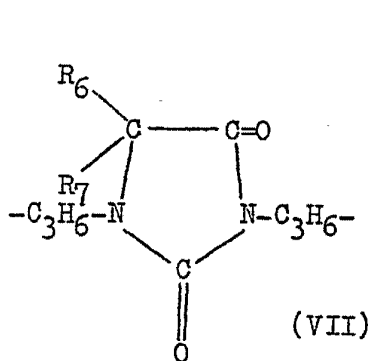
- Además, los diversos radicales fenilénicos o ciclohexilénicos pueden estar substituidos por grupos metílicos o por cloro.
- 10.

- Trimidadas o diimidadas preferidas de la fórmula I son aquellas en las que A, en la fórmula I, significa un grupo alquilénico con 2 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilénico con 8 a 12 átomos de carbono, un grupo ciclohexilénico o un grupo fenilénico, en cuyo caso los grupos fenilénicos y ciclohexilénicos pueden estar substituidos por metilo o por cloro y/o ligados por medio de un enlace simple de valencia o un miembro puente con grupos fenilénicos o ciclohexilénicos.
- 15.
- 20.

- Se prefieren igualmente los compuestos de la fórmula I en que A significa un radical aromático con 6 a 30 átomos de carbono, en particular el grupo p-fenilénico, o dos grupos fenilénicos unidos entre sí directamente o por medio de un grupo metilénico o un átomo de oxígeno.
- 25.

Otras polimidadas que entran en consideración son las de la fórmula I en que A significa un grupo de la fórmula VII o VIII

5.



10.

donde

R_6 , R_7 , R_8 y R_9 significan cada uno hidrógeno o grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono y

R_6 junto con R_7 puede representar también un grupo alquilénico.

15.

Como ejemplos especiales de poliimidias de la fórmula I cabe reseñar:

la N,N'-etilen-bis-maleinimida

la N,N'-hexametilen-bis-maleinimida

20.

la N,N'-m-fenilen-bis-maleinimida

la N,N'-p-fenilen-bis-maleinimida

la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida

la N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetan-bis-maleinimida

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

25.

la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-maleinimida

la N,N'-4,4'-dicitclohexilmetan-bis-maleinimida

la N,N'-alfa,alfa'-4,4'-dimetilenciclohexan-bis-maleinimida

la N,N'-m-xililen-bis-maleinimida

- la N,N'-p-xililen-bis-maleinimida
la N,N'-4,4'-difencilciclohexan-bis-maleinimida
la N,N'-m-fenilen-bis-citraconimida
la N,N'-4,4'-difencilmetan-bis-citraconimida
5. la N,N'-4,4'-2,2-difencilpropan-bis-maleinimida
la N,N'-gamma, gamma'-1,3-dipropilen-5,5-dimetil-hidantoin-bis-maleinimida
la N,N'-bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-fosfato y
10. la N,N',N''-tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato.

También pueden emplearse mezclas de dos o más de estas poliimidias.

15. Las azometinas de las fórmulas II y III constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse por uno de los procedimientos conocidos, tal como se describen, por ejemplo, compendiadamente en "Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie, volumen 11/2 (1958), página 73 y siguientes.

20. Se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar aldehídos o cetonas de la fórmula IX



en la que

25. R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en las fórmulas II y III,

con monoaminas de la fórmula X



o con diaminas de la fórmula XI



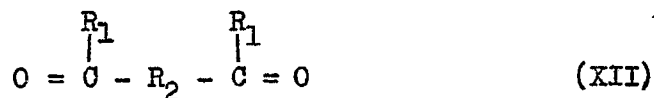
donde

R_3 y E tienen el mismo significado que en las fórmulas II y III,

5. en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

Las azometinas de la fórmula IV son igualmente compuestos conocidos y se preparan de manera análoga, haciendo reaccionar dialdehídos o dicetonas de la fórmula XIII

10.



en la que

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula IV,

15.

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

20.

En las azometinas de las fórmulas II, III y IV los radicales R_1 , R_2 y R_3 , siempre que signifiquen un radical alifático o aralifático, pueden contener también en la cadena hidrocarbúrica la agrupación -O-, - SO_2 -, -CONH- o -COO-. Siempre que los radicales R_1 , R_2 y R_3 representen radicales alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos-alifáticos o heterocíclicos, estos radicales pueden estar también substituídos con grupos que al endurecerse la mezcla no afecten perjudicialmente el mecanismo de la adición. Como grupos de esta índole cabe citar, por ejemplo ; átomos de halógeno, alquilos, alcoxilos, - NO_2 -, -CON(R) $_2$

25.

- o -COOR (R = alquilo) y -SO₂. En el radical heterocíclico y el heterocíclico-alifático pueden estar contenidos los heteroátomos o heterogrupos siguientes: -O-, -SO₂-, -SO- y =N- o -NH-. De preferencia el radical heterocíclico significa un radical N,N-heterocíclico.

En calidad de compuestos carbonílicos de las fórmulas IX y XII para la preparación de las azometinas de las fórmulas II, III y IV cabe señalar especialmente:

10. el aldehído acético, el aldehído propiónico, el aldehído isobutírico, el aldehído butírico, el aldehído caprónico, el aldehído caprílico, el aldehído caprínico, el aldehído tetrahidrobenzoico, el aldehído hexahidrobencocío, el
15. furfurool, el aldehído benzoico, el aldehído 2-metilbenzoico, el aldehído p-metoxibenzoico, el aldehído beta-naftoico, la acetona, la metiletilcetona, la dibutilcetona, la diheptilcetona, la didecilcetona, la dibencilcetona,
20. la acetofenona, la butirofenona, la benzofenona, la 2-metil-acetofenona, la 4-metoxipropiofenona, la ciclopentanona, el aldehído tereftálico, el aldehído isoftálico, el glioxal, el aldehído glutárico y la acetonilacetona.

25. En calidad de monoaminas de la fórmula X para la preparación de las azometinas de las fórmulas III o VII cabe señalar especialmente: la metilamina, la butilamina, la isobutilamina, la hexilamina, la dodecilamina, la ciclohexilamina,

la bencilamina, la anilina, la toluidina, la alfa-naftilamina y la beta-naftilamina.

En calidad de diaminas de la fórmula XI para la preparación de las azometinas de la fórmula III cabe

5. citar en particular :
- la etilendiamina, la 1,6-hexametilendiamina, el 3,3,5-trimetil-1,6-diamino-hexano, la isofoforondiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 4,4'-diamino-difenilmetano,
10. el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, el éter 4,4'-diaminodifenílico, la 4,4'-diamino-difenil-sulfona, el 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, la m-xililendiamina, la p-xililendiamina, el 4,4'-diamino-1,1'-difenil-propano y la
15. bis-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetil-hidantoína.

A título de azometinas especiales cabe citar:

- la 1,6-benciliden-hexametilendiamina y el N,N'-benciliden-diaminodifenilmetano, además de la N,N'-benciliden-p-fenilendiamina, la benciliden-butilamina y la benzalanilina.
- 20.

Las poliaminas de la fórmula V son compuestos conocidos.

- Si la poliamina de la fórmula V es diprimaria, D en la fórmula V tiene preferentemente el mismo significado que A en la fórmula I y \underline{x} significa 2.
- 25.

Como ejemplos de diaminas de la fórmula V merecen mención :

- el 4,4'-diamino-diciclohexilmetano,
el 1,4-diamino-ciclohexano,

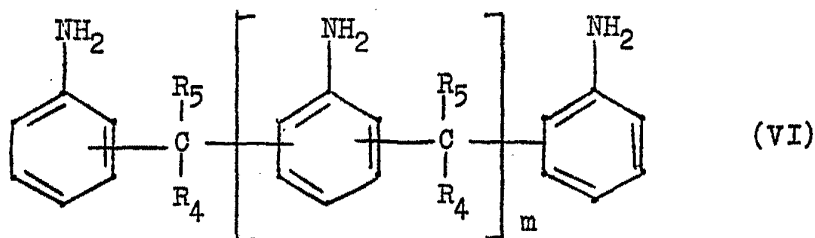
- la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,
el 4,4'-diamino-difenil-metano,
el bis-(4-aminofenil)-2,2-propano,
5. el éter 4,4'-diamino-difenílico,
la 4,4'-diaminodifenilsulfona,
la 1,5-diamino-naftalina,
la m-xililendiamina,
la p-xililendiamina,
10. la etilendiamina,
la hexametilendiamina,
la bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoina
y
el fosfato de 4,4'-diaminotrifenilo.
15. Se prefiere el empleo de la m-fenilendiamina,
el éter 4,4'-diaminodifenílico, la hexametilendiamina,
el fosfato de 4,4'-diamino-trifenilo y en particular
el 4,4'-diamino-difenilmetano.
- Entre las poliaminas de la fórmula V distintas
20. de las poliaminas diprimarias de la fórmula V se em-
plean con preferencia las que presentan menos de 40
átomos de carbono y que tienen 3 ó 4 grupos NH_2 por
molécula. Los grupos NH_2 pueden estar ligados a un ani-
llo bencénico, naftalínico, piridínico o triacínico,
25. eventualmente substituído por grupos metílicos. También
pueden estar ligados a varios anillos bencénicos que
están unidos entre sí por un enlace simple de valencia,
un átomo o un grupo inerte (que ya se han mencionado al
tratar de las poliaminas diprimarias de la fórmula V) o

el éter 3,3'-4,4'-tetraaminofenílico,
el 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano,
la 3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona y
la 3,5-bis-(3,4'-diaminodifenil)-piridina.

5. Se prefiere el empleo del fosfato de tri-(4-aminofenilo) y del tiofosfato de tri-(4-aminofenilo) o de una mezcla de éstos.

Asimismo se prefieren las poliaminas de la fórmula VI

10.



15.

en la que

R_4 y R_5 significan cada uno hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo o, juntos, un grupo alquilénico.

20.

Las poliaminas de la fórmula VI son igualmente compuestos conocidos y pueden obtenerse según los procedimientos descritos en las patentes francesas núms.

1.430,977 y 1.481,932, por reacción de aminas aromáticas primarias con aldehídos o cetonas.

25.

En calidad de aldehídos o cetonas se emplean para ello, por ejemplo, formaldehído, acetilaldehído, benzaldehído, enantaldehído, acetona, metiletacetona, ci-

clohexanona y acetofenona.

La relación de mezcla entre la poliimida de la fórmula I y la azometina de las fórmulas II, III o IV puede variar dentro de amplios límites. De preferencia se elige tal que en la preparación reaccional existan, por equivalente de grupos



- de 2 a 6 equivalentes, y preferentemente de 2 a 3 equivalentes, de grupos imídicos. Si eventualmente se agrega todavía a la mezcla que se ha de espumar una poliamina de la fórmula V o VI, la relación de mezcla entre la poliimida de la fórmula I, las poliaminas de las fórmulas V o VI y las azometinas de las fórmulas II, III y IV puede variar en un amplio intervalo. La relación entre estos tres componentes se alige de preferencia tal que en la mezcla reaccional estén contenidos por 1 equivalente de grupos imídicos, de 0,1 a 0,85 equivalentes de grupos amínicos primarios y de 0,45 a 0,08 equivalentes de grupos $>C=N$, y que la suma de los equivalentes del grupo amínico primario y el grupo $>C=N$ importe de 0,33 a 1,0 equivalentes, y preferentemente 1,0 equivalente, por 1 equivalente de grupos imídicos. Las cantidades en peso dependen de los respectivos pesos de equivalentes; por lo general varían entre 10 y 90 % de los diversos componentes; por ejemplo, para una poliimida de la fórmula I, entre 50 y 80 %, para una azometina de la fórmula II, III o IV, entre 10 y 40%, y para una
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

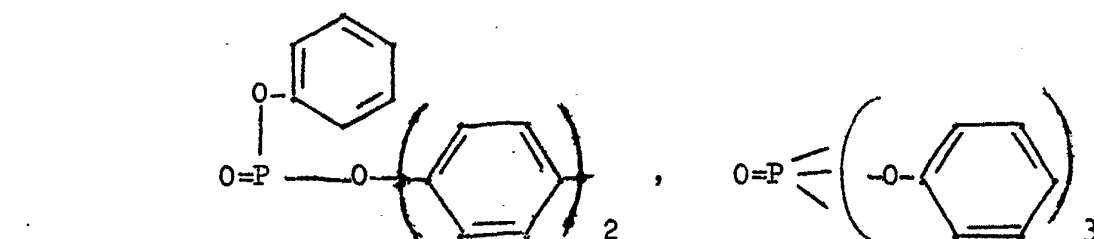
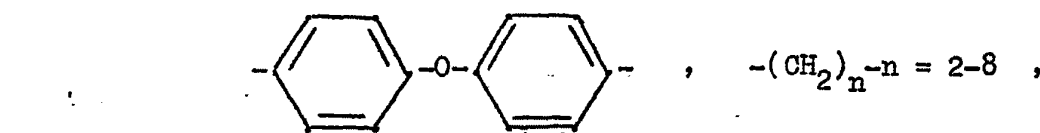
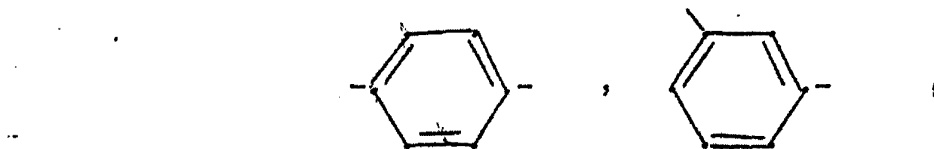
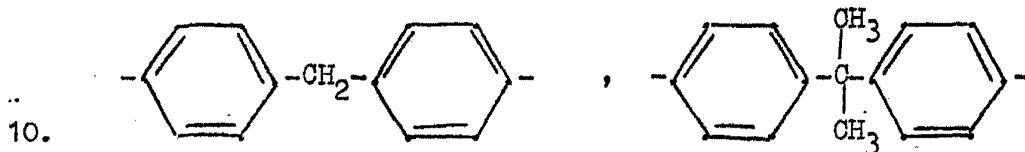
poliamina de la fórmula V, hasta el 30%.

La mezcla endurecible puede contener también varias poliimidas, poliaminas y azometinas diferentes.

Una mezcla endurecible conforme al invento contiene con ventaja:

5.

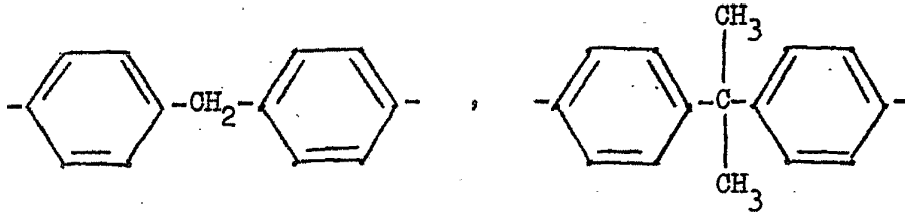
a) una triimida o diimida de la fórmula I en la que A significa uno de los grupos siguientes:



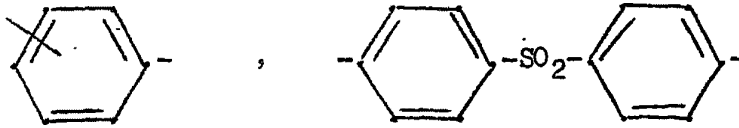
y R significa hidrógeno;

b) una azometina de la fórmula II ó III en la que R_1 significa hidrógeno, R_2 y R_3 significan individualmente un grupo fenílico y E significa uno de los

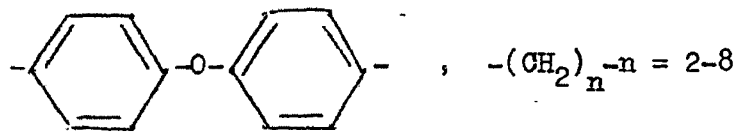
grupos siguientes :



5.



10.



15.

c) un propulsor sólido, para la formación de la espuma;

y

20. d) una poliamina de la fórmula V en la que y significa el número 2 ó 3.

25. Para la preparación de la espuma se añaden a las mezclas propulsores tales que a la temperatura del ambiente sean todavía sólidos y cuyos puntos de descomposición se hallen entre 80 y 220°C. Estos propulsores pueden añadirse solos o como mezclas. Pueden emplearse sulfonilhidracidas (por ejemplo bencensulfonilhidracida, p-toluensulfonilhidracida o hidracida de ácido 4,4'-oxidibencensulfónico) y substancias como las azodicarbona-

midas o el alfa, alfa'-azoisobutironitrilo. Preferentemente sirve de propulsor la azodicarbonamida. La densidad de las nuevas materias espumosas está determinada considerablemente por la relación ponderal de la mezcla reaccional al propulsor; puede variar entre 0,1 y 1,0. De preferencia se emplea de 0,5 a 7 % del propulsor.

Para lograr una estructura de poros homogénea puede añadirse todavía una substancia tensioactiva, en cantidades de 0,1 a 1 % respecto a la cantidad total de la mezcla reaccional.

Los componentes de la reacción deben molerse lo más finamente que sea posible y mezclarse homogéneamente antes de la espumación. Por ejemplo, pueden disolverse o suspenderse los materiales de partida en un medio de punto de ebullición bajo, como el tricloromonofluorometano (marca registrada "Freón 11"); una vez formada una mezcla homogénea, se excluye el medio por completo. Este procedimiento se recomienda especialmente cuando uno de los componentes de la reacción tiene punto de fusión bajo, por lo que cabría temer aglutinaciones durante la molturación. Es además importante mezclar bien el polvo de resina y endurecedor con el propulsor. El polvo tiene que mostrar aspecto homogéneo. El propulsor no debe hallarse solamente junto al material de las matrices, sino que ha de estar envuelto por éste, a lo menos en parte.

Se consigue una mejora en la estructura de los poros, sobre todo en el aspecto de la finura

de éstos, mediante la formación de tabletas o de granulado con el polvo obtenido.

- De acuerdo con el invento se preparan cuerpos de espuma endurecidos calentando a 80 - 220° C una mezcla que contenga una poliimida de la fórmula I, una azometina de la fórmula II, III o IV y un propulsor sólido, y eventualmente además una poliamina de la fórmula V y/o un agente tensioactivo y/o un kicker para el propulsor.
- 5.
10. Para ello se deposita la mezcla ordinariamente en un molde, que si es preciso puede cerrarse. La formación de espuma, la configuración y el endurecimiento se efectúan en un horno, preferentemente a 160 - 200° C, durante 1/2 hora a 6 horas aproximadamente. El cuerpo de espuma moldeada que se ha formado puede retirarse del
15. molde cuando tiene estabilidad de forma a la temperatura empleada. Si es preciso, se le puede endurecer ulteriormente a la misma temperatura o a temperatura más alta, para conseguir así propiedades de uso más ventajosas.
20. Los nuevos cuerpos de material espumoso tienen gran estabilidad de la forma en caliente, buena resistencia a los agentes químicos y buenas propiedades dieléctricas.
25. Los nuevos cuerpos de material espumoso pueden utilizarse ventajosamente en todos los casos en que se necesita un material espumoso de gran termoestabilidad, gran resistencia de la forma en caliente y buenas propiedades dieléctricas, aún a temperaturas elevadas.

Asimismo pueden utilizarse en todos los casos en que la elaboración de las materias de espuma de gran termoestabilidad usadas hasta ahora tropieza con dificultades considerables en la configuración y la manipulación.

5. Las materias de espuma de este invento y el procedimiento para su preparación presentan varias ventajas sobre los productos y procedimientos conocidos. El material de partida para la nueva materia espumosa tiene ya en la molécula el anillo imídico listo. Durante el endurecimiento no se produce pues ninguna ciclización de la agrupación de ácido amídico que forme el anillo imídico con disociación de compuestos de peso molecular bajo, lo cual tendría por consecuencia una alteración ulterior, incontrolable o negativa, de la estructura de la espuma. El propulsor necesario para la espumación se añade antes del endurecimiento de la mezcla.
- 10.
- 15.

- Otra ventaja consiste en que para la espumación y el endurecimiento puede utilizarse una mezcla lista de un solo componente y se evitan por lo tanto los inconvenientes de que adolece un procedimiento de dos componentes (dos depósitos de aprovisionamiento, dos instalaciones dosificadoras, un dispositivo mezclador). Además, la mezcla lista es almacenable por mucho tiempo sin alteraciones. Según se requiera, se la puede guardar y elaborar en forma de polvo fino, de granulado o de tabletas prensadas. El empleo de la mezcla en forma de tabletas o de granulado simplifica mucho la elaboración.
- 20.
- 25.

Es ventajosa también la temperatura de elaboración comparativamente más baja, que en la mayoría de

los casos se halla por debajo de los 200° C.

EJEMPLO 1

5. En un recipiente cerrado se mezclan bien en forma de polvo 35,5 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida, 14,5 g de 1,6-di-benciliden-hexametilendiamina, 0,2 g de estabilizador de silicona para la espuma y 2 g de p,p'-oxi-bis-(bencen-sulfonil-hidracida). El polvo que así se obtiene muestra aspecto homogéneo.

10. Se funden a 100-110° C 50 g de este polvo. El líquido obtenido, muy viscoso, se vierte en un molde de acero precaldeado a 160° C, que mide 2 x 14,5 x 10 cm. Se cierra el molde, y después de una hora de endurecimiento a 200° C se obtiene un cuerpo de espuma con estructura porosa fina y una densidad de 0,3 g/cm³.

15. Para comparación se elabora la mezcla siguiente:

20. Se muele, hasta obtener un polvo fino y homogéneo, una mezcla de 54 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida, 12 g de diaminodifenilmetano, 0,2 g de estabilizador de silicona para la espuma y 4 g de p,p'-oxi-bis-(bencen-sulfonil-hidracida).

25. 50 g de este polvo se depositan en un molde de acero y se convierten, por endurecimiento a 200° C durante 2 horas, en un cuerpo de espuma que tiene poros groseros e irregulares. Si se reemplazan los 4 g de p,p'-oxi-bis-(bencen-sulfonil-hidracida) por 4 g de azodicarbonamida, se obtiene una materia de espuma cuya estructura porosa es igualmente muy irregular.

EJEMPLO 2

Se suspenden en monofluorotriclorometano 142 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida, 58 g de 1,6-di-benciliden-hexametilendiamina, 14 g de azodicarbonamida y 0,4 g de estabilizador de silicona para la espuma. Con agitación enérgica se origina un fango homogéneo. Se evapora a la temperatura del ambiente el monofluorotriclorometano, y al cabo de 10 horas se ha originado del fango una torta sólida, que es pulverizada.

10. Este polvo fino y homogéneo se deposita en el molde de acero, precalentado mencionado en el Ejemplo 1. Se cierra el molde y se endurece a 200°C durante 3 horas. Se origina un cuerpo de espuma con estructura porosa fina y una densidad de 0,52 g/cm³. El principio del reblandecimiento de esta materia espumosa se halla en 230°C.

En la tabla que sigue se reseñan los resultados de un análisis termogravimétrico de esta materia espumosa, los cuales ponen de manifiesto las excelentes propiedades térmicas del nuevo producto.

	<u>0°C</u>	<u>Peso residual %</u>
	100	98,3
	150	97,9
	200	97,1
25.	250	95,8
	300	92,8
	350	86,3
	400	79
	450	70

<u>0°C</u>	<u>Peso residual %</u>
500	60
550	37
600	12 .

5.

EJEMPLO 3

Procediendo como en el Ejemplo 2, se prepara un polvo fino y homogéneo de la composición siguiente:

426 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,

174 g de 1,6-di-benciliden-hexametilendiamina,

10. 45 g de azodicarbonamida y 1,2 g de estabilizador de sílica para la espuma.

De esta mezcla se depositan cantidades variables en el molde mencionado en el Ejemplo 1 y se las endurece en cada caso a 180° C durante 3 horas. Según la cantidad empleada, se obtienen cuerpos de espuma duros con estructura finamente porosa y las densidades siguientes :

15.

<u>Cantidad empleada de la mezcla</u>	<u>densidad obtenida</u>
180 g	0,46 g/m ³
170 g	0,43 g/m ³
150 g	0,38 g/m ³
130 g	0,33 g/m ³

20.

EJEMPLO 4

25. En un molde de acero que mide 4 x 7 x 1 cm, precaldeado a 140° C, se deposita una mezcla de 50 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinida, 17 g de diamino-difenilmetano, 10 g de N,N'-dibenciliden-diamino-difenilmetano, 0,2 g de estabilizador de sílica para la espu-

- ma, 6 g de azodicarbonimida, 0,5 g de estearato de cadmio y 0,5 g de estearato de plomo. Después de 2 horas de endurecimiento a 180° C, se obtiene una materia de espuma con estructura porosa fina, que presenta una temperatura de transición a vidrio de 220° C.
- 5.

EJEMPLO 5

- Se mezclan bien en una mezcladora de polvo 99,5 g de diaminodifenilmetano, 110 g de 1,6-dibenciliden-hexametilendiamina, 1 g de estabilizador de silicona para la espuma, 60 g de azodicarbonamida y 450 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida.
- 10.

- Se depositan 70 g de esta mezcla en un molde cilíndrico, cerrable, de 10,5 cm de diámetro y 3,2 cm de altura y se los convierte en una espuma dura, de poros finos, con una densidad de 0,25 g/cm³ y un punto de transición a vidrio de 230° C.
- 15.

EJEMPLO 6

- Procediendo como en el Ejemplo 4 se prepara un polvo que contiene los ingredientes siguientes :
20. 0,2 g de estabilizador de silicona para la espuma,
9,6 g de N,N'-dibenciliden-diamino-difenilmetano,
18,4 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
3,0 g de azodicarbonamida,
0,2 g de estearato de cadmio y
25. 0,2 g de estearato de plomo.

Después de endurecer esta mezcla a 200° C durante una hora en un molde de acero, cerrado, se obtiene un cuerpo espumoso con estructura fina de los poros y una densidad de 0,19 g/cm³.

EJEMPLO 7

Se prensa en tabletas de 7 g de peso una mezcla de :

- 17,9 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
5. 3,95 g de diaminodifenilmetano,
0,2 g de estabilizador de silicona para la espuma,
6,3 g de N,N'-benciliden-1,3-di-(gamma-aminopropil)-
-5,5-dimetil-hidantoína y
1,2 g de azodicarbonamida.
10. Se deposita una de estas tabletas en un molde de acero, cerrado, que mide 4 x 7 x 1 cm y se la calienta en él durante 30 minutos a 130° C y luego durante 30 minutos más a 180° C. Resulta un cuerpo de espuma duro, con estructura fina y regular de los poros y con densidad de 0,2 g/cm³.
- 15.

EJEMPLO 8

Se prensa como en el Ejemplo 7 en tabletas una mezcla pulverulenta de :

- 14,32 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
20. 3,16 g de diaminodifenilmetano,
3,40 g de 1,4-benciliden-p-fenilen-diamina,
0,7 g de azodicarbonamida y
0,1 g de estabilizador de silicona para la espuma.

25. Se coloca una de estas tabletas en un molde cerrado que mide 4 x 7 x 1 y se la convierte en él en un cuerpo de espuma duro, de poros regulares, manteniéndola a 170° C durante una hora.

EJEMPLO 9

Se prensa en tabletas como en el Ejemplo 7 una

mezcla pulverulenta de :

- 17,9 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
3,95 g de diaminodifenilmetano,
3,55 g de 1,2-dibenciliden-etilendiamina,
5. 0,8 g de azodicarbonamida y
0,15 g de estabilizador de silicona para la espuma.

Después de una hora de endurecimiento a 190° C, estas tabletas dan un cuerpo de espuma duro, con estructura regular de los poros.

10.

EJEMPLO 10

Se prensa en tabletas como en el Ejemplo 7 una mezcla de la composición:

- 17,9 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
3,95 g de diaminodifenilmetano,
15. 4,7 g de 1,4-dibenciliden-p-xililendiamina,
0,8 g de azodicarbonamida y
0,15 g de estabilizador de silicona para la espuma.

Después de una hora de endurecimiento a 170° C, se obtiene un cuerpo de espuma duro con estructura regular de los poros.

20.

EJEMPLO 11

Se prensa en tabletas como en el ejemplo 7 una mezcla pulverulenta de :

- 17,9 g de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida,
25. 3,95 g de diaminodifenilmetano,
6,65 g de (N,N'-di-2-cloro-benciliden)-diamino-
difenilmetano y
0,8 g de p,p'-oxi-bis-(bencen-sulfonil-hidrácida).

Después de una hora de endurecimiento a 180° C

se obtiene un cuerpo de espuma duro con estructura fina y regular de los poros.

EJEMPLO 12

5. Se mezclan intensamente 17,3 g de N,N',N''-
-tris-maleinimida del fosfato de tris-(4-aminofenilo),
7,6 g de N,N'-benciliden-diaminodifenilmetano, 2 g de
azodicarbonamida y 0,2 g de aceite de silicona Si 3193
y se prensa la mezcla en tabletas de 7 g de peso. Si
se calienta una de estas tabletas en un molde caliente,
10. cerrado, de 3,5 x 6,5 x 1,5 cm, durante una hora y a
200° C, se origina un cuerpo moldeado duro, con estruc-
tura fina y regular de los poros y con densidad de 0,2
g/cm³.

EJEMPLO 13

15. Se muelen en un molino de bolas 20 g de una
mezcla de :
106 g de N,N'-4,4'-difenilamino-bis-maleinimida,
27 g de un producto de condensación de formaldehído
y anilina con un número de equivalentes de NH₂
20. de 118 y
17 g de 1,6-dibenciliden-hexametilendiamina,
junto con :
0,2 g de un estabilizador de silicona para la espuma
y
25. 1 g de 4,4'-oxi-bis-(bencen-sulfonil-hidracida).
Se depositan 10 g del polvo obtenido en un
molde precaldeado a 150° C.
Después de un endurecimiento de :
1 hora a 150° C y

1 hora a 180° C,
se abre el molde.

5. El cuerpo de espuma resultante tiene estructura fina de los poros y presenta una densidad de 0,2 g por cm³.

EJEMPLO 14

Se muelen en un molino de bolas 20 g de una mezcla constituida por :

10. 1 mol de N,N',N''-tris-maleinimida del fosfato de tris-(4-aminofenilo),
0,5 moles de 4,4'-diaminodifenilmetano y
0,5 moles de benzalanilina.

15. Se añaden a este polvo 0,2 g de un estabilizador de silicona para la espuma y 1 g de azodicarbonamida, como propulsor, y se vuelve a moler en un molino.

20. 15 g del polvo homogéneo resultante se depositan en un molde de acero precaldeado a 180° C y se endurecen durante dos horas a esta temperatura. Se obtiene una materia espumosa que tiene una superficie muy bella. La estructura de los poros es regular y la densidad es de 0,4 g/cm³. Esta materia de espuma es autoextinguible.

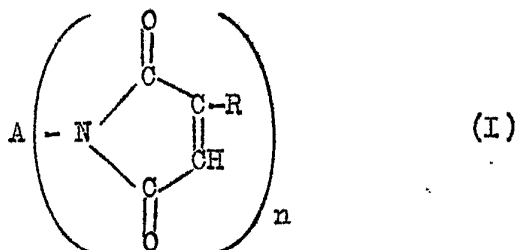
REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 571/74 del 16 de enero de 1974.

1.- Procedimiento para la preparación de materiales de espuma termoestables, a base de poliimidias

de ácidos dicarboxílicos insaturados, caracterizado por calentarse a temperatura de 80 a 220°C una composición reactiva que contiene a una diimida o triimida de la fórmula I

5.



10. en la que

A significa un radical orgánico n-valente que tiene a lo menos 2 átomos de carbono y a lo sumo 30 átomos de carbono

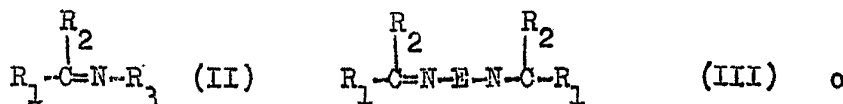
R significa hidrógeno o metilo

y

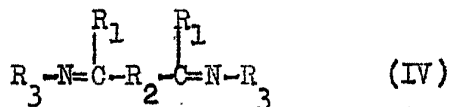
15.

n significa 2 ó 3;

una azometina de la fórmula II, III o IV



20.



donde

R₁ significa un átomo de hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático, cicloalifático-alifático o aromático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático,

25.

5. R_2 y R_3 tienen, con excepción de hidrógeno, el mismo significado que R_1 y R_1 junto con R_2 y con inclusión del átomo de carbono portador de ambos substituyentes puede significar también un sistema de anillo cicloalifático;

y

E representa un radical orgánico divalente con 2 a 30 átomos de carbono,

10. y

un propulsor sólido para la formación de la espuma.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante de su realización la composición para el tratamiento térmico, comprende además una polianina de la fórmula



en la que

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

Y significa un número por valor de 2 a 4.

25. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque de una forma preferente el tratamiento térmico de la composición se verifica a 160-200°C.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en su realización además de los componentes ya indicados contiene todavía un agente tensioactivo y/o un kicker para el propulsor.

5. Procedimiento para la preparación de mate-

riales de espuma termoestables.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 Enero 1975

p.a.

JAME ISEAN

P. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA