



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

454403

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE BIS-N-CIANOSULFONAMIDA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas bis-N-cianosulfonamidas y a polisulfonamidas que se preparan con la polimerización de adición de estas bis-N-cianosulfonamidas.

5. Según este invento se ha descubierto una nueva clase de resinas de polisulfonamida para utilizarse en aplicaciones de revestimiento, laminación, moldeo y fundición. Estas resinas se distinguen por su fácil elaborabilidad, bajo coste de la materia prima y excepcionales propiedades de elevada temperatura y eléctricas.
- 10.

Estas resinas se preparan a partir de compo-



ciones polimerizables que contienen grupos orgánicos de la fórmula



que se ha descubierto, sorprendentemente, que sufren una reacción de polimerización de adición que se considera implica la trimerización de la fracción ciano.

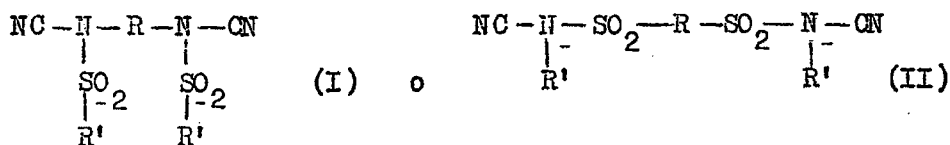
10.

Las composiciones polimerizables contienen en sus moléculas dos o mas grupos CN-N-SO_2 - unidos a uno o mas radicales divalentes aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos.

15.

Los compuestos de conformidad con el invento son bis-N-cianosulfonamidas que se caracterizan por la fórmula

I o II



20.

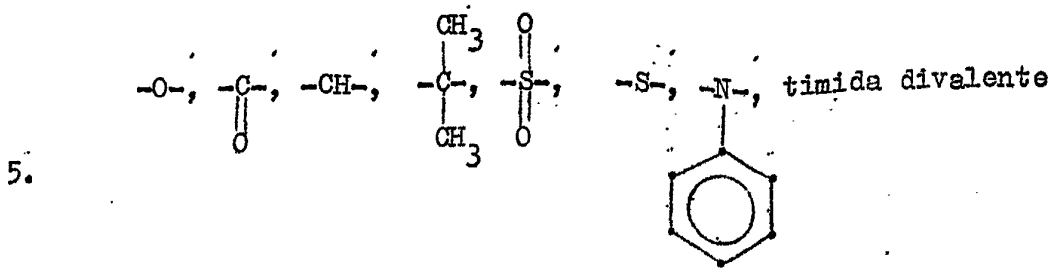
en donde

R es un radical divalente aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico y

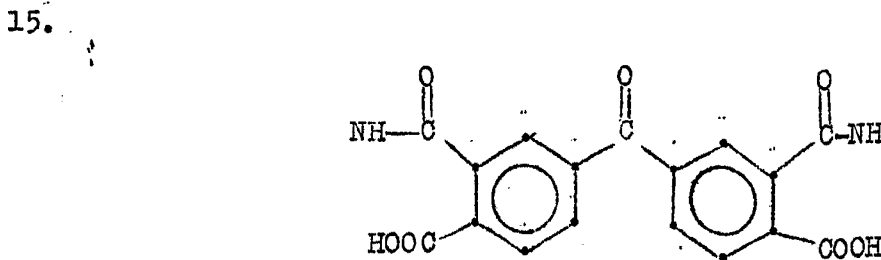
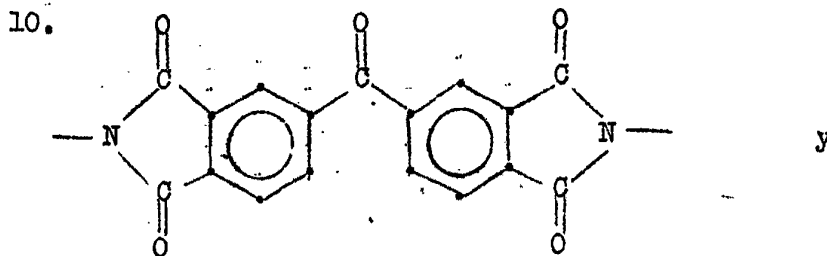
25.

cada R' es, independientemente, un radical monovalente aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico.

Los radicales aromáticos divalentes pueden estar enlazados por grupos divalentes tales como



y estructuras emídicas tales como

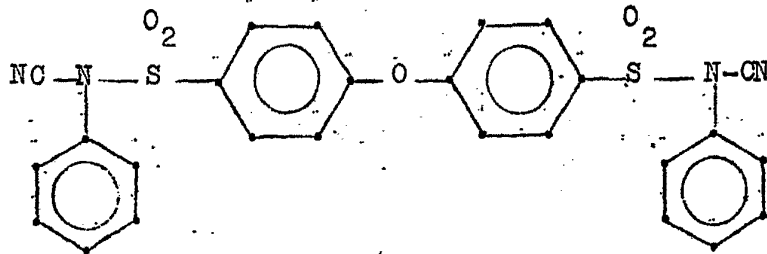


20. Los grupos divalentes pueden ser también heterocíclicos tales como tiadiazolilo, pironilo, bencimidazolilo y similares. Los grupos aromáticos divalentes pueden substituirse con halógenos para obtener mayor resistencia a la combustión. Un ejemplo de un compuesto en esta

25. modalidad se representa por la estructura siguiente



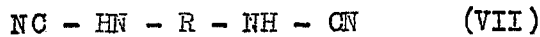
5.



Los grupos divalentes alifáticos y cicloalifáticos pueden ser aluileno de 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia 1 a 7, cicloalquileno de 3-7 átomos de carbono, y estos radicales pueden comportar substituyentes electronegativos tales como halógenos, especialmente fluoro..

Las composiciones que contienen los compuestos de la fórmula I o II pueden copolimerizarse con composiciones que contienen un compuesto de la fórmula VII:

15.



en donde

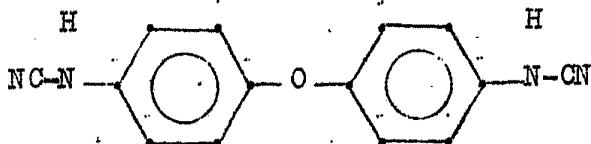
20.

R es un radical divalente aromático, alifático o heterocíclico.

Los radicales divalentes pueden enlazarse con un grupo divalente tal como -S- y con los antes expuestos. Un ejemplo de un compuesto de la fórmula VII viene dado por la estructura siguiente:

25.





5.

Las composiciones polimerizables pueden ser compuestos puros u oligómeros que curan mediante un mecanismo de polimerización de adición para obtener resinas reticuladas con una elevada temperatura de transición vítrea y buena estabilidad oxidativa a temperaturas de hasta 260°C, aproximadamente. Se preveen aplicaciones

10.

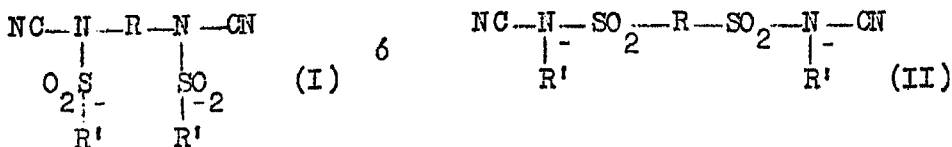
como placas de circuitos impresos, resinas encapsulantes para empleo eléctrico (compuestos de encapsulado), adhesivos de elevada temperatura, compuestos de moldeo por compresión y transferencia, revestimientos en polvo y matrices

15.

de resina para compuestos de fibra inorgánicos y orgánicos tales como laminados con fibras de vidrio, boro, poliamida y grafito.

20.

Según el invento, los compuestos de bis-N-ciano-sulfonamida de la fórmula I o II



25.

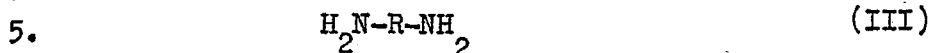
en la que

R es un radical divalente aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico y cada R' es, independientemente, un radical monovalente aromático, alifático, cicloalifático o hetero-



cíclico,

se preparan mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar una diamina de la fórmula

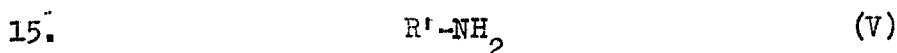


ya sea primero con un haluro de cianógeno y luego con un cloruro de sulfonilo de la fórmula IV



10. o viceversa, con lo que la diamina, el haluro de cianógeno y el cloruro de sulfonilo se utilizan en una relación molar de 1 : 2 : 2,

o hacer reaccionar una amina de la fórmula V

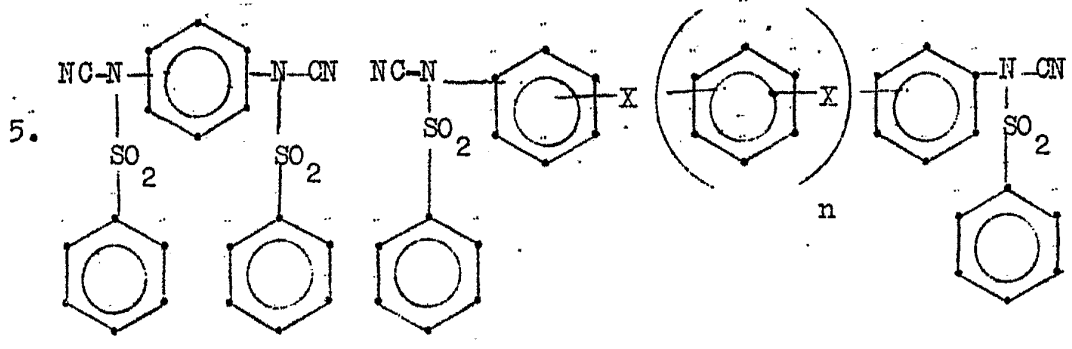


ya sea primero con un haluro de cianógeno y luego con un cloruro de sulfonilo de la fórmula VI



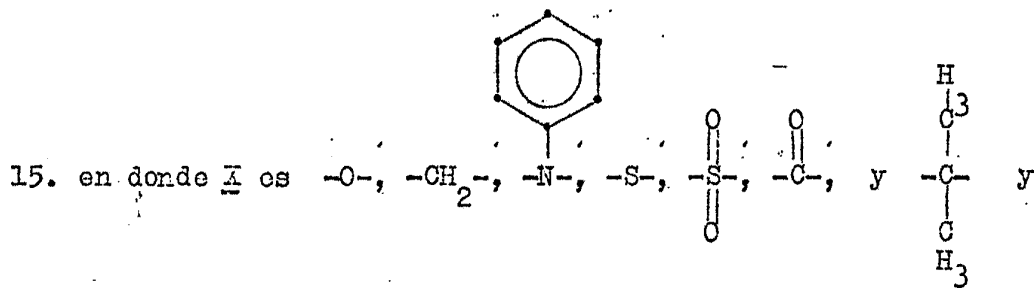
20. o viceversa, con lo que la amina, el haluro de cianógeno y el cloruro de disulfonilo se utilizan en una relación molar de 2:2:1.

25. Los grupos R contenidos en una molécula simple pueden ser todos iguales o diferentes y, de modo análogo, los grupos R' contenidos en una molécula simple pueden ser todos iguales o diferentes. Los grupos pueden ser también halogenados. Las estructuras preferidas de los compuestos de N-cianosulfonamida incluyen



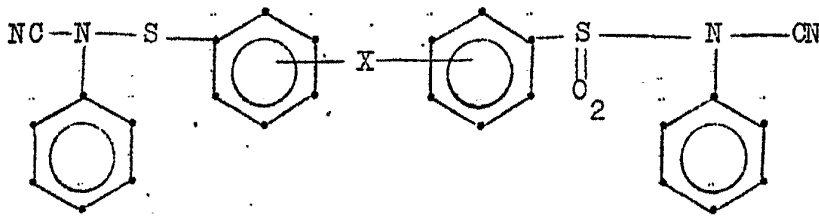
10. (orto, meta o para)

(orto, meta o para)

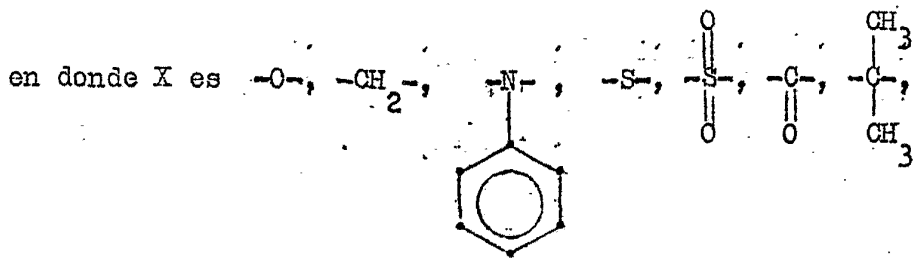


un enlace simple y n tiene un valor comprendido entre cero y cinco.

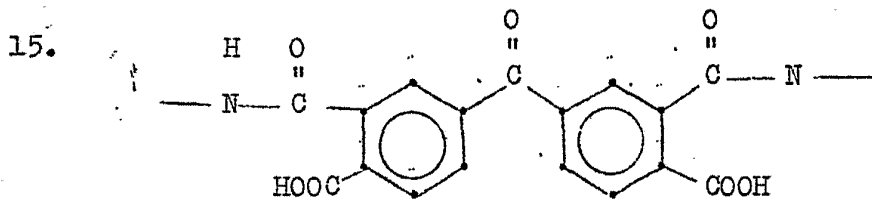
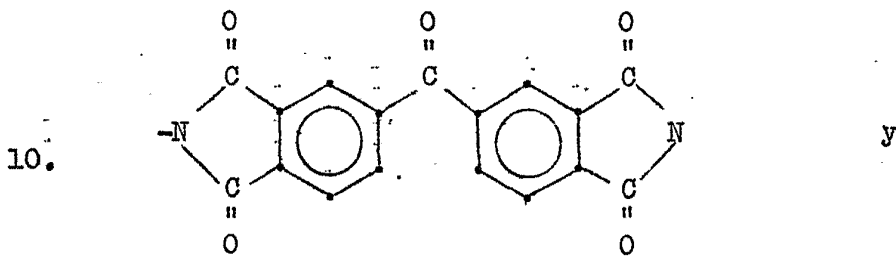
20.




(orto, meta o para)



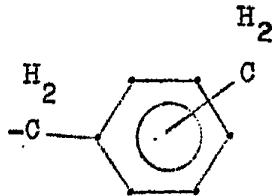
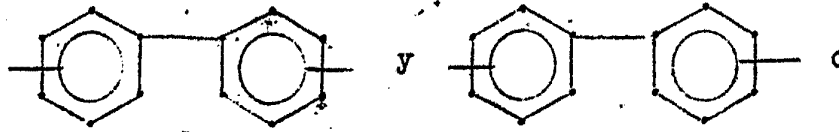
5.



20.

En las estructuras directamente anteriores
 el grupo  puede substituirse por los grupos





sin interferir con el concepto de

10. este invento. De modo análogo, cualquiera de los átomos de hidrógeno en estos radicales bencenoides puede sustituirse por grupos de cloro, bromo o fluor sin que disminuya la utilidad.

En la síntesis de los compuestos de N-cianosulfonamida de la estructura representada por la fórmula I,

15. el cloruro de sulfonilo puede hacerse reaccionar con una biscianamida derivada de una diamina y haluro de cianógeno o puede hacerse reaccionar primero con una diamina para obtener una sulfonamida que se hace reaccionar

20. luego con un haluro de cianógeno para obtener el compuesto de N-cianosulfonamida deseado. Los rendimientos totales a través de cualquier método son en exceso del 80%. Los cloruros de sulfonilo aromáticos apropiados para estas secuencias reaccionales incluyen cloruro

25. de bencen-sulfonilo, cloruro de p-clorobencen-sulfonilo, cloruro de p-toluen-sulfonilo, cloruro de 2-naftalensulfonilo y cloruro de antracen-2-sulfonilo. Los cloruros de sulfonilo alifático y cicloalifático apropiados son



- cloruro de metan-sulfonilo, cloruro de etan-sulfonilo, cloruro de trifluorometilsulfonilo, cloruro de n e iso-propil-sulfonilo, cloruro de n- e iso-butil-sulfonilo, cloruro de n e iso-amil-sulfonilo, cloruro de ciclo-
5. pentan-sulfonilo, cloruro de n-hexil-sulfonilo, cloruro de ciclohexan-sulfonilo y cloruros de n-heptil y n-octil-sulfonilo. Entre los haluros de sulfonilo heterocíclicos apropiados se encuentran el cloruro de tiofen-2-sulfonilo y el cloruro de benzopiran-6-sulfonilo.
10. En la síntesis de los compuestos de N-cianosulfonamida de estructura alterna representados por la fórmula II, los cloruros de disulfonilo pueden hacerse reaccionar con una amina como la anilina para obtener la sulfonamida correspondiente que se hace reaccionar
15. luego con haluro de cianógeno o con una cianamida para obtener el compuesto deseado. Los rendimientos totales por medio de cualquier método son en exceso del 80%. Ejemplos específicos de los haluros de disulfonilo aromáticos preferidos utilizados en el presente invento
20. incluyen: cloruro de bencen-1,3-disulfonilo; bromuro de bencen-1,3-disulfonilo; cloruro de 2,4,5,6-tetraclorobencen-1,3-disulfonilo; cloruro de naftalen-1,5-disulfonilo; cloruro de o-xilen-3,5-disulfonilo; cloruro de p-xilen-2,6-disulfonilo; cloruro de naftalen-2,7-disul-
25. fonilo; cloruro de difenil-4,4'-disulfonilo; cloruro de difenil-eter-4,4'-disulfonilo; cloruro de difenil-sulfuro-4,4'-disulfonilo; y cloruro de benzofenon-4,4'disulfonilo. Ejemplos de haluros de disulfonilo alifáticos



y cicloalifáticos son cloruro de metan-disulfonilo; cloruro de etan-1,2-disulfonilo; cloruro de ciclohexan-disulfonilo; cloruro de propil-1,3-disulfonilo y cloruro de isobutilen-1,3-disulfonilo. Ejemplos de

5. haluros de disulfonilo heterocíclicos son cloruro de dibenzotiofen-3,6-disulfonilo y cloruro de difenil-2,2-sulfonil-4,4'-disulfonilo.

Cuando los compuestos de bis-N-cianosulfonamida anteriores se calientan sobre sus puntos de fusión el

10. fluido fundido se vuelve progresivamente mas viscoso y, eventualmente, termofragua para proporcionar un plástico duro que tiene utilidad en aplicaciones estructurales, por ejemplo, moldeo, fundición, compuestos y para usos protectores, como son los revestimientos. La

15. relación de temperatura/tiempo para el termofraguado se expone a continuación para el 4,4'-metilen-bis-(N-bencensulfonil-fenil-cianamida), punto de fusión 129°C.

Tabla I

20. Polimerización de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida)

	<u>Temperatura de polimerización °C</u>	<u>Tiempo de gelificación</u>
	240	3 minutos
	200	35 minutos
	190	5 horas
25.	185	7 horas
	180	10 horas

Un Un análisis térmico diferencial llevado a cabo



con este compuesto muestra una polimerización exotérmica entre 199°-240°C, aproximadamente, lo que da un calor de polimerización de 33,7 kilo cal/mol. A continuación se expone el aumento en la temperatura de transición

5. vítrea (Tg) del polímero a diversas temperaturas y tiempos de curado mediante un analizador de trenzado torsional.

Tabla II

Análisis de trenzado torsional de poli-4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida)

10.

<u>Temperatura de curado °C</u>	<u>Tiempo de curado en horas</u>	<u>Tg°C</u>
200	3,5	250
240	0,5	253
300	0,5	290
300	1,0	350

15.

A continuación se expone un análisis elemental sobre el monómero antes del curado y después del curado a 300°C, indicando que el polímero tiene esencialmente el mismo análisis elemental que el monómero y que no ha desprendido productos de condensación o ha sufrido una oxidación importante en el aire a 300°C.

20.

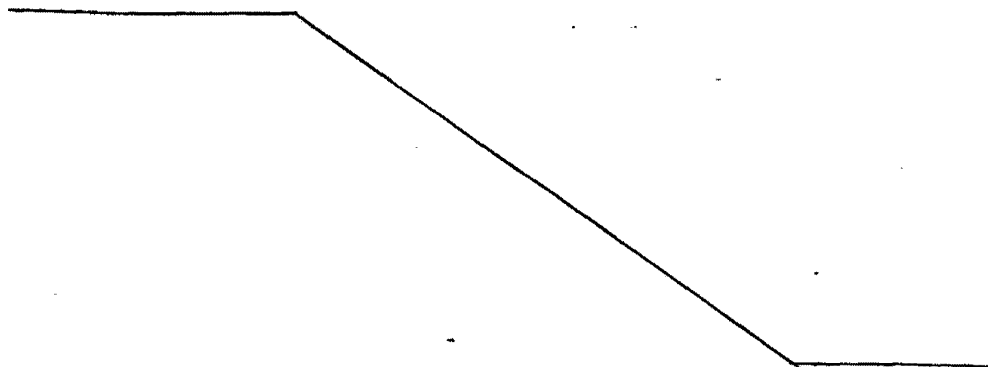




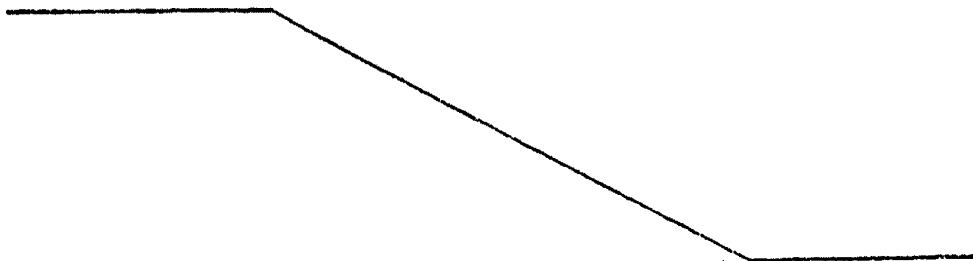
Tabla III

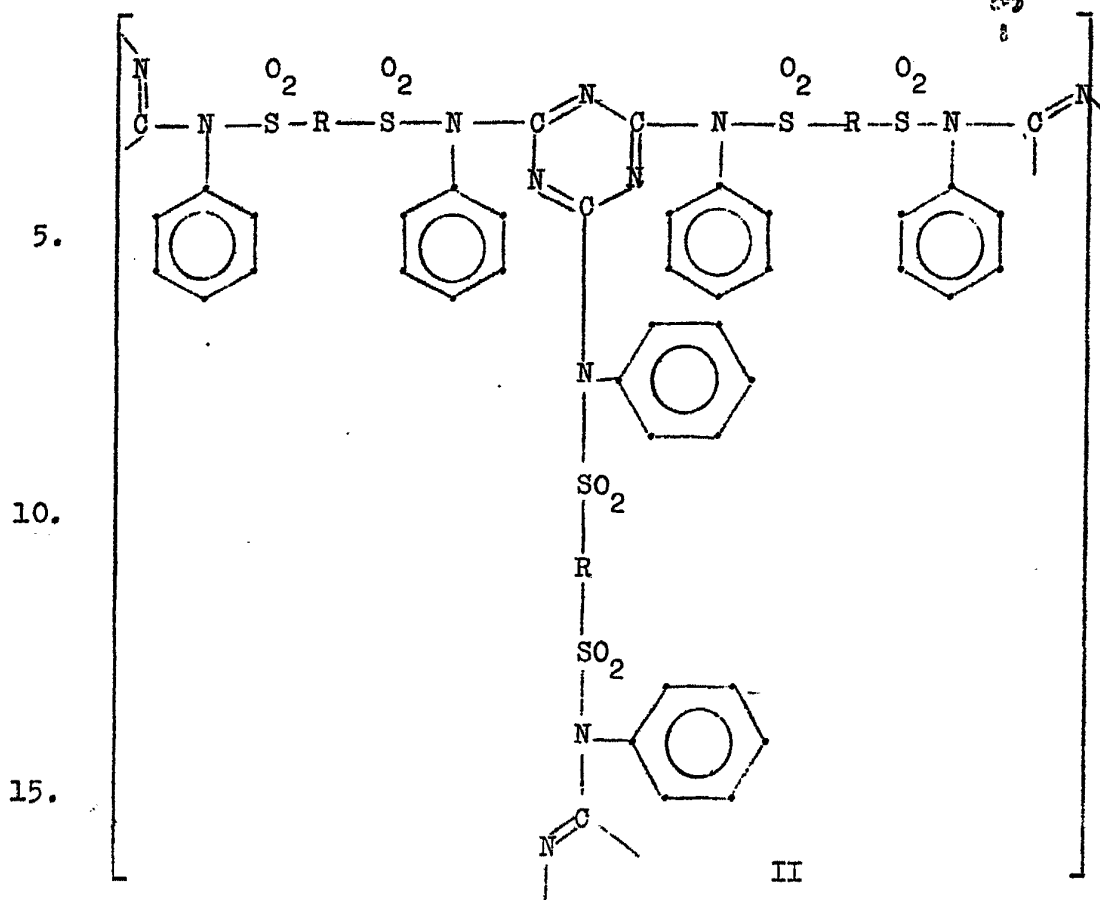
Análisis elemental de poli-4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfo-
nil-fenil-cianamida) después de curado en el aire a 300°C

5.	<u>Análisis de monómero</u>	<u>Análisis de polímero después de curado a 300°C</u>
	%C 61,9	63,3
	%H 4,11	4,22
	%N 10,6	12,8
10.	%S 11,5	10,5

El calentamiento del compuesto de N-bencen-sulfo-
nil-fenil-cianamida a 240°C durante 3 horas dá un producto
que muestra, mediante absorción con infrarrojos, la
presencia del anillo s-triazínico y la ausencia de
15. absorción del grupo de nitrilo a 2220 cm^{-1} . Una medi-
ción del peso molecular mediante osmometría en fase de
vapor muestra que el peso molecular se ha triplicado
aproximadamente, lo que indica que se ha producido una
reacción de trimerización.

20. A continuación se ilustra un posible, pero no
el único mecanismo de polimerización, para los compuestos
de N-cianosulfonamida:





en donde R tiene el significado antes indicado.

20. Los polímeros antes ilustrados son estructuras reticuladas de elevado peso molecular y tri-dimensionales, confiriendo los anillos aromáticos y heterocíclicos recurrentes elevada estabilidad térmica, inertidad química y resistencia frente al agua y disolventes. Estos polímeros no se ablandan por debajo de sus temperaturas de descomposición y tienen temperaturas de transición vítrea (Tg) generalmente por encima de 300°C. Los polímeros de monómeros de la estructura I son mas rígidos y tienen Tg superior que los polímeros mas flexibles

25.



de la estructura II que tienen una mayor distancia entre los puntos de reticulación. El análisis termogravimétrico en el aire muestra que estos polímeros tienen una estabilidad de corta duración hasta 300°C con una pérdida de aproximadamente el 10% o menos en peso cuando alcanzan los 350°C. Las propiedades físicas de estos polímeros se conservan durante el envejecimiento isotérmico a 260°C durante períodos de tiempo prolongados.

- Los datos de polimerización de la Tabla I indican
10. que la polimerización por debajo de una temperatura de 200°C se produce a una velocidad relativamente lenta. Para una serie de aplicaciones es deseable elaborar y fabricar polímeros termofragantes a una temperatura tan baja como sea posible y tan rápidamente como sea posible
 15. por razones económicas. Por otra parte, la polimerización de bis-cianamidas aromáticas que contienen dos o más grupos con la estructura representada en la fórmula II se produce, normalmente, de forma muy rápida a bajas temperaturas aún en estado sólido por debajo de la temperatura en la
 20. que se alcanza el punto de fusión. Esto hace que los polímeros preparados a partir de bis-cianamidas aromáticas tengan una utilidad muy limitada ya que no pueden mantenerse en estado fundido durante un período suficiente para fabricar o configurar partes acabadas. En efecto,
 25. no pueden obtenerse los puntos de fusión de bis-cianamidas aromáticas que no contienen grupos alifáticos.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que la solución a estos problemas, o sea, la no fusión de



- las bis-cianamidas aromáticas y la lenta polimerización de los compuestos de N-cianosulfonamida a temperaturas moderadas puede resolverse mediante la copolimerización de los compuestos de N-cianosulfonamida con bis-cianamidas aromáticas a diversas relaciones moleculares. En el límite inferior se requiere, aproximadamente, 0,1 mol de bis-cianamida aromática por mol de compuesto de N-cianosulfonamida para acelerar de forma notable la velocidad de copolimerización a 180°C. En el límite máximo se obtienen a 140°C composiciones de termofraguado extremadamente rápido con aproximadamente tres moles de bis-cianamida aromática por un mol de compuesto de N-cianosulfonamida. Para permitir un tiempo suficiente para el flujo de fusión y la eliminación del disolvente, cuando se halla presente, mientras se elabora a 140-180°C, se ha encontrado óptima una gama preferida de aproximadamente 0,5 mol a 3,0 moles de bis-cianamida aromática por mol de N-cianosulfonamida.

- En la Tabla IV se expone que un aumento en la concentración molar de bis-cianamida en mezclas de N-cianosulfonamida resulta en un curado mas rápido según determinación de las mediciones del Análisis de trenzado torsional de Tg.

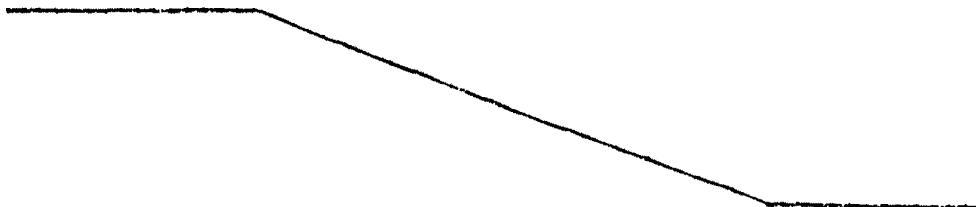




Tabla IV

Polimerización de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) (MBSPC) con 4,4'-metilen-bis-fenil-cianamida (MBPC)

5.	Tiempo de curado en Horas a 178°C	Tg de 2:1/	Tg de 1:1/	Tg de 1:3/
		<u>MBSPC:MBPC</u>	<u>MBSPC:MBPC</u>	<u>MBSPC:MBPC</u>
	0,5	-	177°C	215°C
	1,0	-	205°C	-
	1,75	-	227°C	-
10.	2,50	178°C	227°C	-

Con el estudio de la reacción entre los compuestos modelo de las mezclas de N-cianosulfonamida-bis-cianamida se demostró que ambas especies reaccionan preferentemente entre sí (copolimerizan) en vez de formar una mezcla de homopolímeros. N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida, (0,02 moles), punto de fusión 59°C y fenil-cianamida (0,04 moles), punto de fusión 40°C, se agitaron en fusión durante 3 horas a 82°C en cuyo punto solidificó el producto fundido. Luego se disolvió la mezcla reaccional en metil-etil-cetona y se calentó la solución a la temperatura de reflujo durante una noche. Se aisló el producto vertiendo la solución en pentano. Este fundió a 85°C y las mediciones del espectro de masa dieron un ión principal a m/e 494 (teoría 494). Después de calentamiento a 200°C el producto mostró mediante análisis infrarrojo la presencia del anillo de isomelamina.



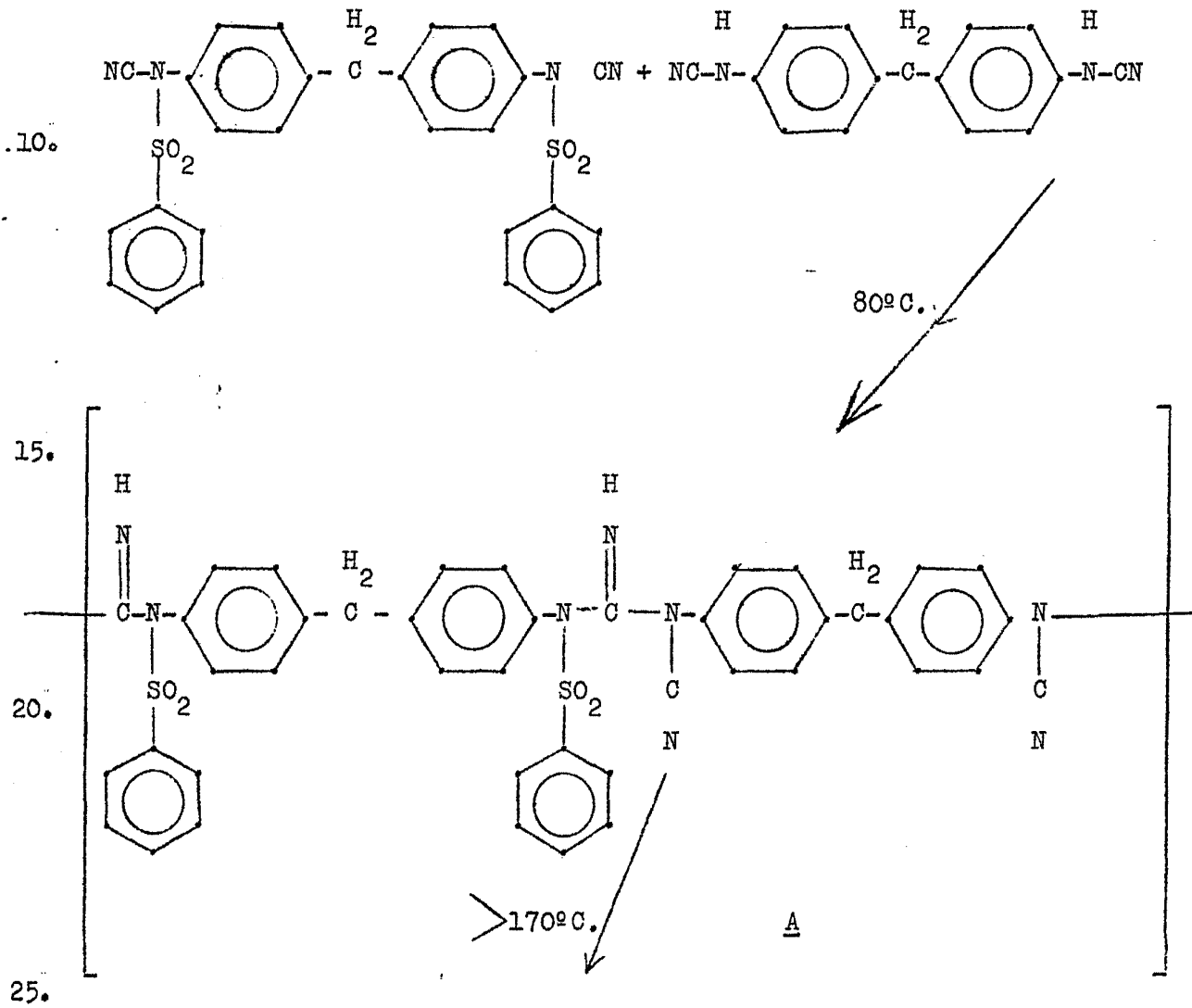
Análisis elemental:

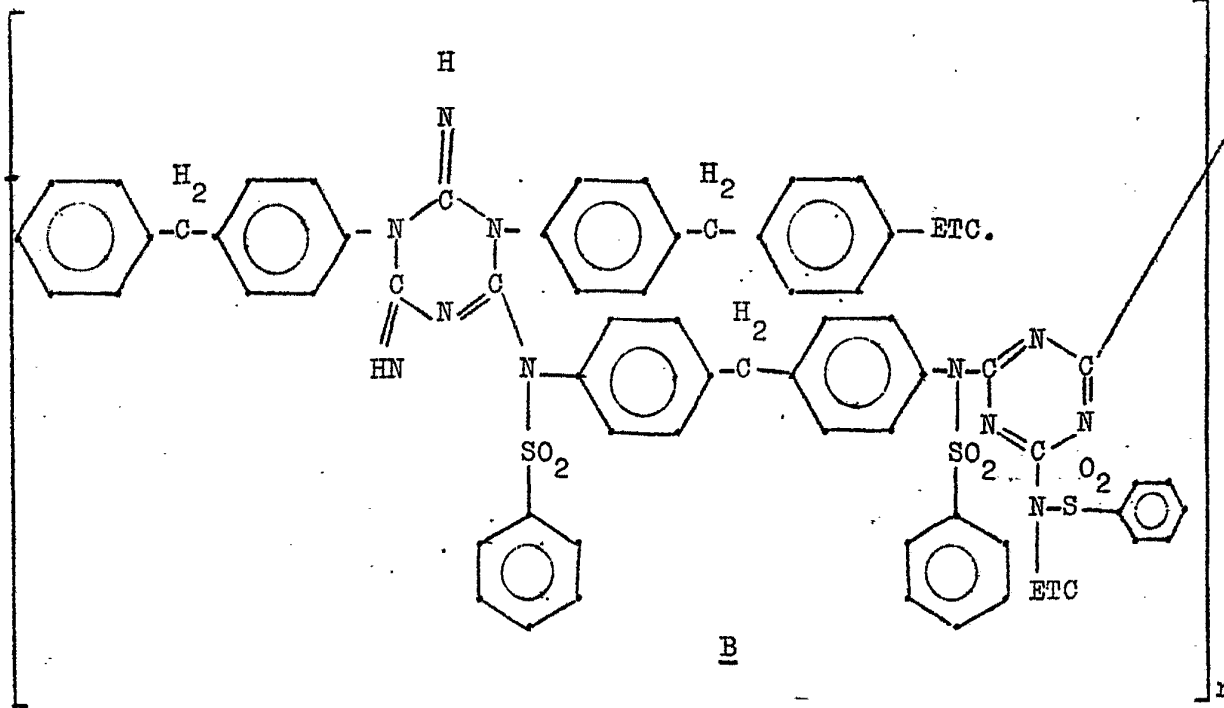
Hallado C 65,54, H, 4,49, N 17,65, S 6,48;

Teoría: C 65,60, H, 4,46, N 17,00, S 6,48.

5.

A continuación se ilustra un mecanismo posible con el que puede producirse la reacción de copolimerización entre bis-cianamidas y N-cianosulfonamidas:





B

Se ha descubierto que la reacción de bis-cianamidas y compuestos de N-cianosulfonamida se produce en dos etapas, En la primera etapa se forma un precursor soluble y fundible que puede designarse mediante la estructura A anterior. A se forma calentando los dos reactivos en solución a temperaturas elevadas. Entre los disolventes hallados para esta finalidad se encuentran las cetonas alifáticas, los alcoholes y los ésteres. Los barnices de laminación, conteniendo concentraciones de sólidos de resina de hasta el 70% a viscosidades de baja solución, pueden prepararse cuando los reactivos se calientan en reflujo en disolventes con bajo punto de ebullición durante períodos de 0,5 a 3 horas aproximadamente. Los disolventes preferidos para la preparación de estos barnices de laminación son metil-etil-cetona, acetona,

5.

10.

15.



metanol, etanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetonitrilo y formato de metilo. Pueden utilizarse también mezclas de estos disolventes en diversas proporciones incluyendo composiciones azeotrópicas. Los polvos

5. de moldeo pueden aislarse de estas soluciones evaporando los disolventes o adicionando las soluciones a un no disolvente para la resina. Los no disolventes preferidos para aislar los polvos de moldeo son los hidrocarburos como el pentano, isopentano, ciclopentano, n-hexano,

10. heptano, ciclohexano y mezclas tales como éter de petróleo de bajo punto de ebullición. Los polvos de moldeo de este invento funden, por lo general, a una temperatura comprendida entre 75° y 140°C.

El calentamiento de estas resinas dentro de esta

15. gama de temperatura hace que aumente su viscosidad con el transcurso del tiempo mientras que se mantiene la solubilidad y fusibilidad. En este estado pueden preferentemente elaborarse o tratarse para obtener artículos acabados por prensado o mediante técnicas de

20. moldeo en autoclave. El calentamiento de las resinas dentro de la gama de temperatura comprendida, aproximadamente, entre 150°C y 300°C hace que se reticulen o curen y que se obtenga una estructura similar a la representada por B antes expuesta. En este estado la resina es inso-

25. luble e infusible y posee una resistencia mecánica excelente para aplicaciones estructurales y buenas propiedades eléctricas.

El espectro de infrarrojos de las resinas prepara-



das a partir de los compuestos de bis-cianamidas y N-ciano-sulfonamida de este invento indica la formación del anillo de s-triacina mediante curado a temperaturas superiores a 200°C, aproximadamente.

5. Desde hace tiempo ha sido deseo de los químicos de polímeros el proporcionar un método para la elaboración conveniente de polímeros conteniendo únicamente anillos aromáticos y heterocíclicos como la s-triacina debido a su conocida estabilidad térmica, propiedades físicas a alta temperatura y buenas propiedades eléctricas. Los investigadores anteriores (véase U.S. 3.694.408, U.S. 3.654.192 y U.S. 3.308.101) pudieron obtener soluciones de precursores polimerizables solo en disolventes de elevado punto de ebullición como dimetilacetamida
10. o ácido trifluorometansulfónico de los que pudieron obtener películas delgadas para evaluación. La fabricación de gruesas secciones con estas resinas resultó extremadamente difícil, cuando no imposible, debido a los problemas de separación del disolvente o a la
15. prematura gelificación de la resina antes de poderle dar la forma deseada. Sin embargo, los nuevos precursores polimerizables de este invento pueden disolverse a una concentración de hasta el 70% en cetonas, alcoholes o éster de bajo punto de ebullición para proporcionar un
20. método práctico para la preparación de compuestos de elevado contenido de resina para aplicaciones de laminación y adhesivos. Estas composiciones y cintas tienen buenas propiedades para revestir herramientas y pueden



someterse en vacío o tratarse en autoclave para obtener grandes partes estructurales exentas de poros. Por otra parte, debido al bajo punto de ebullición de estos disolventes pueden separarse a bajas temperaturas sin producir

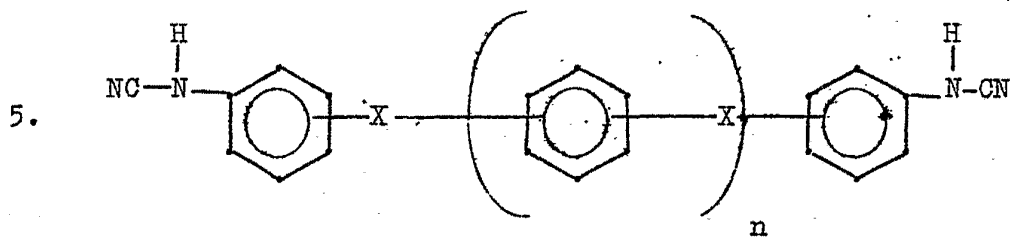
5. un adelanto prematuro o gelificación de la resina. En el estado "seco" exento de disolvente pueden moldearse por compresión preparados, cintas adhesivas y polvos de moldeo para obtener partes exentas de poros.

Se ha encontrado útil un gran número de bis-ciana-

10. midas para formar copolímeros con compuestos de N-ciano-sulfonamida. Entre las bis-cianamidas aromáticas preferidas se incluyen m-fenilen-bis-cianamida, p-fenilen-bis-cianamida, 3,3'-bis-cianamidodifenil-metanol, 4,4'-bis-cianamidodifenilmetano, 4,4'-bis-cianamidodi-
15. feniléter, m-xililen-bis-cianamida, p-xililen-bis-cianamida, 2,4-tolilen-bis-cianamida, 2,6-tolilen-bis-cianamida, 4,4'-bis-cianamidodifenilo, 3,3'- y 4,4'-bis-cianamido-benzofenona, 4-cloro-1,3-fenilen-bis-cianamida, dicinamido-dureno, 4,6-dimetil-1,3-fenilen-bis-cianamida, 2,5-dicloro-
20. -1,4-fenilen-bis-cianamida, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilen-bis-cianamida, 3,3'-dimetil-4,4'-bis-cianamidodifenil-metano, 4,4'-bis-cianamidodifenil-sulfuro, 4,4'-bis-cianamidodifenil-sulfona, 4,4'-bis-cianamidodifenilmetano, 4,4'-bis-cianamidodifenil-sulfuro, 4,4'-bis-cianamidodi-
25. fenil-sulfona, 1 4-bis(3'-cianamidobenzoil)benceno, 1,3-bis-cianamidonaftaleno, 1,5-bis-cianamidonaftaleno, tris(4-cianamidofenil)-metano y 3,3'-dicloro-4,4'-bis-cianamidofenilmetano. Otras bis-cianamidas pueden deri-

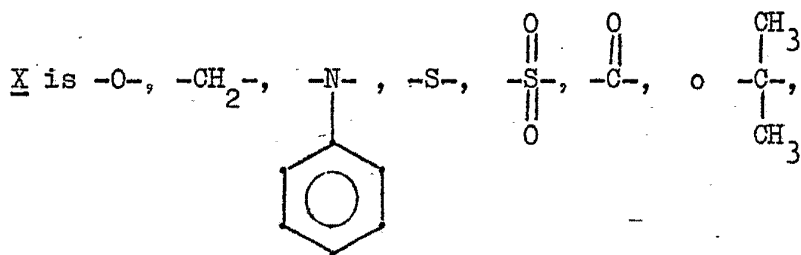


vase de las estructuras que siguen.

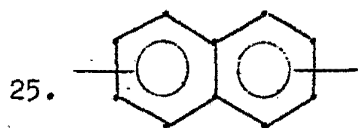
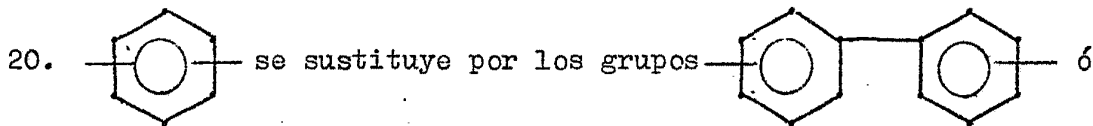


en donde

10.



\underline{n} tiene un valor comprendido entre uno y cinco y el grupo





Cualquiera de los átomos de hidrógeno de estos radicales de bencenoide puede sustituirse por grupos de cloro, bromo o flúor para aumentar el retardo a la combustión de las resinas.

5. Entre las bis-cianamidas alifáticas y cicloalifáticas apropiadas se encuentra la pentametilen-bis-cianamida; tetrametilen-bis-cianamida; bis(4,4'-dicianamidociclohexil)metano; 1,4-ciclohexilen-bis-cianamida; hexametilen-bis-cianamida; dodecametilen-bis-cianamida;
10. octametilen-bis-cianamida.

- Entre las bis-cianamidas heterocíclicas apropiadas se encuentra 2,5-bis(m-cianamidofenil)-1,3,4-oxadiazol; 2,5-bis(3-cianamidofenil)-tiazolo [4,5-d]tiazol; 4,4'-bis(m-cianamidofenil)-2,2'-ditiazol y 2,2'-bis(m-cianamidofenil)-5,5'-dibenzimidazol.
- 15.

- Cualquiera de las composiciones poliméricas de este invento puede combinarse con rellenos y fibras inorgánicas o fibras orgánicas para obtener compuestos reforzados con un coste general inferior o propiedades físicas y eléctricas mejoradas.
- 20.

- La adición de soluciones de las resinas de N-cianosulfonamida a un hidrocarburo no disolvente da polvos finamente divididos a los que puede administrarse una carga electrostática y aplicarse como un revestimiento de polvo fundible a superficies calientes.
- 25.

Debido a que los precursores poliméricos de este invento funden a una temperatura comprendida entre 75°C y 150°C, aproximadamente, éstos pueden fabricarse



- con equipo de elaboración comercial fácilmente disponible utilizando medios de cámara y utensilios de bajo coste. Puede mantenerse un buen control en el momento de la gelaficación a la temperatura de fabricación de
5. modo que pueden obtenerse ciclos de elaboración rápida y lenta. Esto se logra variando la relación de bis-cianamida frente al compuesto de N-cianosulfonamida - contra superior es esta relación mas rápido termofraguan las composiciones poliméricas. Para rápidos ciclos de moldeo
 10. se prefieren relaciones elevadas y para ciclos de elaboración mas lenta en cámara y autoclave de vacío se prefieren relaciones inferiores. Asi pues se midió a dos temperaturas diferentes el flujo de fusión en pulgadas de una relación molar 2/1 de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-
 15. -sulfonil-fenil-cianamida) con respecto a 4,4'-metilen-bis-fenil-cianamida hasta que termofraguó la resina.

- Se demostró que puede mantenerse el flujo de fusión para fabricación durante un período tan prolongado como de 20 minutos a 178° C o 5 minutos a 240° C sin
20. riesgo de gelaficación prematura.

- Los productos moldeados, compuestos y revestimientos pueden someterse a post-curados durante varias horas en un horno a temperaturas de hasta 260° C para obtener sus mejores propiedades físicas. Las resinas
25. totalmente curadas no son atacadas por los disolventes orgánicos, tienen una baja absorción de agua, baja constante dieléctrica, no combustionan y mantienen buenas propiedades mecánicas hasta 260° C. La estabilidad oxi-



dativa de estas resinas en el aire a 260°C es buena y las propiedades mecánicas se conservan durante largos períodos en el aire a temperaturas elevadas.

Como áreas importantes de aplicación de estas

5. resinas se proveen placas de circuitos impresos, compuestos de encapsulado, paneles reticulados, partes estructurales de aeroplanos en donde es importante el ahorro de peso, adhesivos de fusión por calor y revestimientos protectores.

En los ejemplos que siguen se amplia la ilustración

10. del objeto y ventajas de este invento, pero los materiales y cantidades particulares expuestos en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles no deben considerarse como limitación de este invento.

EJEMPLO 1

15. .Un matraz de tres cuellos y 3 litros de capacidad, equipado con agitador, embudo adicional, termómetro y tubo de secado se cargó con 525 cc de acetona, 42 g (0,169 moles) de 4,4'-metileno-bisfenil cianamida (preparada según métodos conocidos a partir de 1 mol de 4,4'-metileno-
20. bisfenilamina y 2 moles de cloruro de cianógeno) y 37,6 g (0,372 moles) de trietilamina. A la solución agitada se instiló una solución de 59,8 g (0,338 moles) de cloruro de bencensulfonilo (99%) en 275 cc de acetona, mientras
25. se mantenía la temperatura entre 25°-35°C. Se agitó vigorosamente la suspensión resultante durante una hora a la temperatura del ambiente. Se separó por filtración la sal clorhidrato y se lavó con acetona hasta que la



torta de filtración resultó totalmente acuoso soluble.

Se concentró el filtrado hasta 200 cc separando.

por ebullición la acetona en exceso. Al concentrado se adicionó con agitación 1 litro de metanol para precipitar

5. el producto. Se enfrió la suspensión a 0°C y se agitó durante 1 hora y luego se filtró.

Se lavó la torta de filtración con un mínimo de metanol frío, se secó al aire sobre el filtro y luego se secó a 60°C y 1 mm en un horno de vacío durante 1 hora

10. para obtener 68,4 g (76,5 %) de 4,4'-metilen-bis(N,N'-bencen-sulfonil-fenil-cianamida), punto de fusión 123-125°C.
C 61,30; H, 3,82; N 10,59; S 12,11; Hallado: C 61,29;
H 4,08; N 10,34; S 12,09.

Ejemplo 2

15. Un matraz de 3 cuellos y 100 cc, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y tubo de secado se cargó con 5,0 g (0,02 moles) de 4,4'-oxibisfenil-cianamida (preparada según métodos conocidos a partir de 1 mol
20. de 4,4-oxibis-fenilamina y 2 moles de cloruro de cianógeno), 2,50 g (0,022 mol) de trietilendiamina y 40 cc de acetona. A la mezcla reaccional se instiló una solución de 7,06 g (0,04 moles) de cloruro de bencensulfonilo en 15 cc de acetona. Se agitó la mezcla reaccional durante dos horas y luego se virtió en 750 cc de agua agitada con rapidez.
25. Se separó por filtración el precipitado resultante, se lavó con agua y se secó. El producto se recristalizó en una mezcla de acetona-metanol, lo que dió 8,0 g de 4,4'-oxi-bis[N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida], punto de



fusión 161^o-162^oC.

EJEMPLO 3

5. Un matraz de 3 cuellos y 2 litros, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y tubo de secado se cargó con 12,4 g (0,09 mol) de meta-fenilen-biscianamida (preparada según métodos conocidos a partir de 1 mol de m-fenilendiamina y 2 moles de cloruro de cianógeno), 9,9 g (0,088 mol) de trietilendiamina y 475 cc de acetona. A la mezcla reaccional se instiló una solución de 31,2 g (0,176 mol) de cloruro de bencensulfonilo disuelto en 10. 40 cc de acetona. Se agitó la mezcla reaccional durante 3 horas y media y luego se vertió en una solución rápidamente agitada de bicarbonato sódico acuoso al 10%. El precipitado resultante se separó por filtración, se lavó 15. con agua y se recristalizó en una mezcla de acetona-metanol, lo que dió 26,5 g (rendimiento del 77,1%) de N,N'-bencen-sulfonil-m-fenilen-biscianamida, punto de fusión 143^o-144^oC.

EJEMPLO 4

20. Un matraz de 3 cuellos y 200 cc, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y tubo de secado, se cargó con 2,36 g (0,02 mol) de fenil-cianamida (preparada según métodos conocidos a partir de 1 mol de anilina y 1 mol de cloruro de cianógeno), 1,23 g (0,11 mol) de 25. trietilendiamina y 25 cc de acetona. Se adicionó a la mezcla reaccional una solución de 3,67 g (0,01 mol) de cloruro de p.p'-oxi-bisbencensulfonilo en 35 cc de acetona.



Se agitó la suspensión resultante a la temperatura del ambiente durante 5 horas y luego se virvió en 750 cc de solución de NaHCO_3 al 10%. Se separó por filtración el producto precipitado, se lavó con agua y se secó.

5. El sólido bruto se disolvió en acetona y se filtró. Se adicionó el filtrado a agua y el precipitado resultante se recogió, se lavó con agua y se secó en un horno de vacío, lo que dió 4,0 g de p,p'-oxibis-(bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida), punto de fusión 160°C - 161°C .

10.

EJEMPLO 5

- Un vaso de precipitados de 20 cc con dos gramos de 4,4'-metilen-bis-(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) se dispuso en un horno de curado calentado a una temperatura de 250°C . El compuesto fundió a 124°C para formar un líquido ambarino que al cabo de una hora polimerizó para formar un disco rígido. Este disco se post-curó durante una hora a 250°C seguido de una hora a 300°C . El disco resultó insoluble en DMF hirviente y en un análisis de espectro de infrarrojos mostró que durante el curado había desaparecido el pico de absorción de nitrilo a 4,5 micras. La curva del análisis termogravimétrico mostró que una pérdida de peso inicial en el aire se produce entre 350° y 400°C .

25.

EJEMPLO 6

Un vaso de 100 cc con cincuenta gramos de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) se dispuso en un horno de curado a 180°C durante cuatro horas.



Durante este período aumentó la viscosidad del compuesto fundido. Se extrajo luego del horno y demostró tener un punto de fusión de 95°C y ser altamente soluble en disolventes polares tales como acetona, MEK, THF y DMF.

- A partir de este compuesto se preparó una
5. solución de sólidos al 50% en acetona y se saturó una trenza por torsión con la solución y se secó y calentó a 205°C durante 3 horas y media. La temperatura de transición vítrea del polímero fue de 250°C. Después de calentar a 300°C durante una hora una trenza por torsión saturada
10. la temperatura de transición vítrea fue superior a 350°C.

- Se obtuvo una película de la solución de acetona y se curó durante 3 horas a 200°C y durante una hora a 260°C. La película curada se envejeció isotérmicamente a 260°C y se halló una retención del 80,3% de su peso
15. después de 90 horas de envejecimiento.

EJEMPLO 7

- En un bloque de punto de fusión Fisher-Johns se calentó 0,05 g de 4,4'-oxi-bis(N-bencen-sulfonilofenil-
20. -cianamida). El compuesto fundió a 161°-162°C y el producto fundido aumentó de viscosidad a medida que se elevaba la temperatura. Después de 5 minutos, al alcanzar una temperatura de 245°C, el producto fundido solidificó para formar una resina dura que resultó insoluble en DMF caliente.
- 25.

EJEMPLO 8

En un bloque de punto de fusión Fisher-Johns



se calentó 0,05 g de bis(N-bencen-sulfonil)-m-fenilen-
-dicianamida. El compuesto fundió a 143°-144°C y el
producto fundido se volvió notablemente viscoso a medida
que aumentaba la temperatura hasta 210°C. Después de 5
5. minutos, al alcanzar una temperatura de 240°C, solidificó
el producto fundido.

EJEMPLO 9

Una taza de aluminio con un gramo de 4,4'-oxibis-
-(bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida) del ejemplo 4 se
10. dispuso en un horno de curado calentado a 215°C. El
compuesto fundió para formar un líquido incoloro que se
reticuló al cabo de 1 hora y media para formar una resina
termofraguada dura que resultó insoluble en DMF y otros
15. disolventes.

EJEMPLO 10

Se disolvieron en 293 g de metil-etil-cetona
355 g (0,672 moles) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfo-
nil-fenil-cianamida) y 83,5 g (0,336 moles) de 4,4'-meti-
len-bis-fenil-cianamida. Se sometió a reflujo la solución
20. durante 18 horas y el barniz resultante con sólidos de
resina al 60% se utilizó para saturar tejido de vidrio
181E (acabado Al100). El tejido de vidrio con una sola
pasada a través del barniz de laminación retuvo el 35%
25. en peso de resina y aproximadamente el 2% de metil-etil-
-cetona residual. Se preparó un laminado de doce capas
con el procedimiento de cámara de vacío-autoclave.
Las capas se mantuvieron durante una hora bajo vacío



- a 88°C y luego se calentaron a una velocidad de 1,7°C, minuto hasta que se alcanzó una temperatura de 163°C, a la que se aplicó una presión de 90 libras por pulgada cuadrada efectivas. Se aumentó la temperatura hasta
5. 178°C y se mantuvo durante una hora a una presión de 90 libras por pulgada cuadrada efectivas. Luego el laminado, con un contenido de resina del 30%, se dispuso en un horno y se post-curó durante seis horas a 250°C. El laminado presentó una resistencia a la flexión de 72.000 libras
10. por pulgada cuadrada y una resistencia a la cizalladura de corto tramo (1:4) de 6000 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 11 (comparativo)

- 5,2 g de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida se sometieron a reflujo en 12 g de metil-etil-cetona durante 18 horas. En el fondo del matraz reaccional se formó una masa insoluble. Se separó por filtración y se secó a 65°C/1 mm de presión. Este polímero resultó insoluble, no fundió o ablandó cuando se calentó a 300°C y no pudo elaborarse para obtener una parte estructural.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 12

- En 62 g de metil-cetona se disolvieron 19,9 g (0,08 moles) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida y 42,3 g (0,08 moles) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y la solución se sometió a reflujo durante 3 horas. Luego se enfrió la solución a la temperatura del ambiente y se vertió en 700 cc de pentano agitado con rapidez. Precipitó una resina pulverulenta y
- 25.



blanca que se separó por filtración y se secó. Esta resina pesó 61 g. El examen de esta resina en el calorímetro de exploración de diferencial mostró que funde a 114°C, polimerización exotérmica a 134°C y 244°C y

5. dió una resina reticulada con una temperatura de transición vítrea de 327°C.

La resina se combinó con 5% en volumen de polvo de cuarzo y la mezcla se calentó durante 15 minutos a 130° C. para adelantar la resina. Este polvo de moldeo

10. se moldeó por compresión durante una hora a 238°C/3000 libras por pulgada cuadrada. La placa resultante mostró una resistencia a la flexión a la temperatura del ambiente de 7640 libras por pulgada cuadrada y una resistencia a la flexión a 232°C de 5970 libras por pulgada cuadrada.

15. El módulo de flexión a la temperatura del ambiente fue de 1.130.000 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 13

Se refluieron durante 3 horas en 440 g de metil-

20. -etil-cetona 164 g (0,663 mol) de 4,4'-metilen-bisfenil-

-cianamida, y 350 g (0,633 mol) de 4,4'-metilen-bis(N-ben-

cen-sulfonil-fenil-cianamida) para producir un barniz de laminado conteniendo sólidos de resina al 60%. Se saturó con este barniz tejido de vidrio 181E (acabado de amino-silano).

25. El preparado resultante, conteniendo 6% de disolvente, resultó pegajoso y plegadizo. Ocho capas de este preparado se calentaron a 130°C durante una hora y luego se dispusieron en una cámara de vacío de nylon



y se trataron en autoclave durante una hora a 177°C/90 libras por pulgada cuadrada. El laminado resultante, conteniendo resina al 25%, mostró las propiedades físicas siguientes:

5.	Resistencia a la flexión, lib. por pulg. ²	67.500
	Módulo de flexión, lib. por pulg. ²	3.490.000
	Resistencia a la cizalladura de corto tramo (1:4), lib. por pulg. ²	6990

EJEMPLO 14

10. Se refluieron durante 16 horas en 294 g de metil-etil-cetona 355 g (0,672 moles) de 4,4'-metilen-bis-(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y 83,5 g (0,336 moles) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida. Con este barniz de laminación se impregnó tejido de vidrio (181E) y el preparado resultante conteniendo 35,4% de resina se trató en autoclave en cámara de vacío a 177°C/90 libras por pulgada cuadrada durante un período de dos horas. Luego se dispuso el laminado en un horno y se post-curó durante ocho horas a 260°C. El laminado resultante, conteniendo 30% de resina, 15. 20. mostró las propiedades físicas siguientes:

20.	Resistencia a la flexión, lib. por pulg. ²	71.800
	Módulo de flexión, lib. por pulg. ²	2.840.000
25.	Resistencia a la cizalladura de corto tramo (1:4), lib. por pulg. ²	5887

EJEMPLO 15

El barniz de laminado preparado en el ejemplo 14 se utilizó para preparar un tejido de vidrio 181E que se



calentó durante 30 minutos a 80°C. para eliminar el disolvente. Luego el preparado secó se dispuso en cuatro capas en una prensa y se laminó a 177°C/500 libras por pulgada cuadrada durante una hora. El laminado se extrajo de la prensa y se post-curó en un horno a 235°C durante tres horas. Este laminado contenía el 30% de resina y presentó las propiedades físicas siguientes:

Resistencia a la flexión, lib. por pulg. ²		
	Temperatura ambiente	64.400
10.	450°F	55.100
Módulo de flexión, lib. por pulg. ²		
	Temperatura ambiente	3.190.000
	450°F	3.070.000

15. EJEMPLO 16

Según el procedimiento del ejemplo 15 se preparó un laminado de tejido de vidrio 181E conteniendo 21,3% de resina. De este laminado se cortaron tiras para las pruebas de resistencia a la flexión y se dispusieron en un horno de corriente de aire forzada mantenido a una temperatura de 260°C. El mantenimiento de la resistencia a la flexión de este laminado durante la exposición oxidativa a 260°C se observó como sigue:

25.	Horas a 500°F	Resistencia a la flexión lib. por pulg. ²
	0	104.000
	100	77.100
	250	59.000
	500	39.800



EJEMPLO 17

5. Se disolvieron en 1380 g de acetona 460 g (0,87 mol) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y 460 g (1,85 mol) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida y se sometió a reflujo la solución durante varios minutos. Luego se vertió la solución caliente en 15 litros de éter de petróleo de bajo punto de ebullición y agitado rápidamente. Del éter de petróleo precipitó un prepolímero en forma de polvo finamente dividido. El prepolímero se secó durante una noche bajo vacío a la temperatura del ambiente. El prepolímero seco pesó 913 g (rendimiento del 99,2%).

10. Una determinación de análisis térmico diferencial sobre una muestra de este prepolímero demostró que 15. funde a 111°C y exhibe una polimerización exotérmica con máximo a 133°C. Una porción del prepolímero se moldeó por compresión a 130°C/500 libras por pulgada cuadrada durante 15 minutos para obtener un disco duro. Este disco se post-curó en un horno a 260°C durante varias horas 20. para completar la reacción de reticulación y obtener las propiedades óptimas de resistencia mecánica.

EJEMPLO 18

25. Se disolvieron en 257 g de metil-etil-cetona 211,4 g (0,400 moles) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y 99,5 g (0,400 moles) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida y se calentó la solución en reflujo durante una hora. Este barniz de laminado



se utilizó para saturar un tejido compuesto por filamentos de poliamida, por ejemplo PRD-49-111. El tejido saturado se calentó en un horno a 90°C durante 25 minutos y luego a 120°C durante 10 minutos para eliminar los residuos de disolvente y someter la resina a la etapa B. Se moldearon por compresión diez capas del preparado a 1000 libras por pulgada cuadrada con un calentamiento inicial a 177°C durante 1 hora y media seguido de 204°C durante 1 hora. Se extrajo el laminado de la prensa y se dispuso en un horno para el post-curado a 232°C durante 5 horas. El laminado resultante mostró las propiedades físicas siguientes:

	Contenido de resina % en peso	50,1
	Resistencia a la flexión, lib./pulg. ²	42.000
15.	Módulo de flexión, lib./pulg. ²	3.430.000
	Resistencia a la cizalladura de corto tramo (1:4), lib./pulg. ²	3.750

EJEMPLO 19

20. En una mezcla de 150 g de metanol y 50 g de acetona se disolvieron 230 g (0,435 moles) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y 230 g (0,925 moles) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida y se calentó la solución a la temperatura de reflujo durante 3 horas. Luego se separó la acetona de este barniz de laminado mediante destilación del azeotropo de acetona-metanol 88-12, (punto de ebullición 55,7°C) al tiempo que se adicionaba mas metanol al barniz para mantener un volumen constante. El barniz a base de metanol



con un contenido de resina del 79% se utilizó para saturar tejido de vidrio 1528 (acabado Volan A). El preparado, conteniendo 46,9% en peso del barniz, se sometió a la etapa B durante 15 minutos a 107°C.

5. Se laminaron ocho capas del preparado a una lámina de cobre TC de 1 onza durante 30 minutos a 177°C/500 libras por pulgada cuadrada. El laminado se post-curó en un horno a 235°C durante 24 horas.

La lámina de cobre mostró una resistencia al desprendimiento de 7 libras por pulgada de ancho de laminado. El laminado presentó, antes y después de inmersión en agua, las propiedades eléctricas siguientes.

	Antes de la inmersión	Después de 24 horas de inmersión a 25°C
15. Constante dieléctrica a 1MHz; (25°C)	4,85	4,92
Factor de disipación a 1MHz; (25°C)	0,012	0,011

20. EJEMPLO 20

Se disolvieron en 72 g de metil-etil-cetona 25,8 g (0,10 moles) de N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida y 49,7 g (0,20 moles) de 4,4'-metilen-bis-fenil-cianamida y se calentó la solución en reflujo durante 30 minutos.

25. El barniz de laminado resultante, con una concentración de sólidos de resina del 55%, se utilizó para saturar un tejido constituido por filamentos de poliamida, por ejemplo, PRD-49-111. El preparado se calentó a 90°C



- durante media hora para eliminar los residuos de disolvente y adelantar la resina. Se laminaron siete capas del preparado en una prensa a 1000 libras por pulgada cuadrada que se calentó durante 90 minutos a 300°F
5. seguido de 120 minutos a 400°F. El laminado conteniendo 51,4% de sólidos de resina se post-curó durante 5 horas a 450°F. El laminado post-curado mostró una resistencia a la cizalladura de corto tramo (1:4) de 2.240 libras por pulgada cuadrada y un módulo de flexión de 3.020.000
10. libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 21

- Se utilizó una porción del barniz de laminación del ejemplo 20 para saturar una trenza obtenida por torsión que se utilizó en el aparato de trenzado torsional para
15. determinar la temperatura de transición vítrea del polímero a diversos ciclos de calentamiento. Cuando la trenza se calentó durante 40 minutos a 178°C la transición vítrea del polímero fue de 250°C. El calentamiento adicional durante 75 minutos a 250°C hizo que la temperatura de transi-
20. ción vítrea del polímero aumentara a 275°C.

- La precipitación de una porción del barniz de laminado del ejemplo 20, mediante la adición de la solución a un no disolvente agitado con rapidez, pentano,
25. proporcionó una recuperación cuantitativa de la resina sólida que se ablandó a 60°C y ofreció una fusión clara a 110°C. Una muestra de la resina sólida se curó a 250°C durante 90 minutos y se sometió a análisis termogravimétrico. Cuando esta resina se calentó en la atmósfera



a 5°C/minuto perdió el 4% de su peso a 350°C y el 8% de su peso a 400°C.

EJEMPLO 22

- Se disolvieron en 90 cc de DMF 10,9 g (0,04 mol)
5. de p-amino-bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida y 6,44 g (0,02 mol) de dianhidrido 3,3',4',4'-benzofenon-tetracarboxílico. La solución se calentó en reflujo durante 3 horas. Luego se enfrió la solución hasta la temperatura del ambiente y se vertió lentamente en 600 cc
 10. de agua agitada con rapidez. Se separó por filtración el precipitado finamente dividido, se lavó con agua y se secó a 185°C en un horno de vacío. El prepolímero de imida pesó 16,3 g (rendimiento del 98%), teórico, C 62,0, H, 2,88, N 10,10, S 7,69, hallado: 60,8,
 15. H 3,14, N 10,10, S 7,66.

El análisis de infrarrojos confirmó la presencia del anillo de imida y del grupo nitrílico. El análisis térmico diferencial probó que el pprepolímero de imida funde a 169°C y demostró una polimerización exotérmica

20. que se inicia entre 180°C-190°C. Un estudio de trenzado torsional demostró que este polímero tiene una temperatura de transición vítrea de 310°C después de un período de calentamiento de 2 horas a 300°C.

El prepolímero de imida se disolvió a una concentración del 30% en peso en N-metil-pirrolidona y con la solución se formó una película. La película se calentó a 250°C durante una hora para curar el polímero. La película curada se sometió a envejecimiento oxidativo en un horno de corrientes

- 25.



te de aire forzada a 500°F. Después de 514 horas de envejecimiento la película retuvo el 90,3% de su peso original.

EJEMPLO 23

5. Un matraz de 3 cuellos y 3 litros de capacidad, equipado con agitador, embudo de adición, termómetro y tubo de secado, se cargó con 93,1 g (1,0 mol) de anilina, 111 g (1,1 mol) de trietilendiamina y 250 cc de tetrahidrofurano. A esta mezcla reaccional se le instiló una solución de 176,6 g (1 mol) de cloruro de bencensulfonilo en 300 cc de tetrahidrofurano. La mezcla reaccional se agitó a la temperatura del ambiente durante 2 horas y media y luego se filtró. Se adicionó al filtrado 111 g de trietilendiamina y esta solución se instiló a una solución de 87 g (1,41 moles) de cloruro de cianógeno en 100 cc de THF que se mantuvo a -5°C con refrigeración. Después de completada esta adición se dejó que la mezcla reaccional agitada volviera a la temperatura del ambiente durante un período de 16 horas y media. Se filtró la mezcla reaccional y el filamento se adicionó a agua para precipitar el producto. El producto recristalizado en metanol acuoso dió 218 g (84,7%) de N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida, punto de fusión 65°-66°C.

EJEMPLO 24

25. Se disolvieron en 702 g de metil-etil-cetona 237 g (0,448 mol) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y 335 g (1,35 moles) de 4,4'-metilen-bis-fenil-cianamida y se calentó la solución en reflujo du-



durante una hora. El barniz de laminación resultante se utilizó para preparar un producto conteniendo tejido de poliamida PRD-49-111. Este producto se secó a la temperatura del ambiente bajo vacío y se laminaron en

5. prensa ocho capas a 149°C durante 10 minutos seguido de una hora a 204°C. Este laminado, conteniendo 33,4% en peso de resina, se post-curó durante 5 horas a 232°C. El laminado post-curado presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de corto tramo (4:1) de 2000

10. libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 25

Se disolvieron en 30 g de acetona 10,1 g (0,0191 mol) de 4,4'-metileno-bis(N-benceno-sulfonil-fenil-cianamida) y 30,0 g (0,121 mol) de 4,4'-metileno-bis-fenil-cianamida

15. y se sometió a reflujo la solución durante 10 minutos. Se vertió la solución caliente en un litro de éter de petróleo de bajo punto de ebullición agitado vigorosamente para precipitar el prepolímero en forma de un polvo finamente dividido. Cuando se calentó el polvo seco fundió

20. a 120°C y al cabo de unos pocos segundos termofraguó a esta temperatura. Un análisis térmico diferencial probó un máximo de polimerización exotérmica entre 135°C y 145°C y no pudo observarse a una temperatura por encima de 213°C.

25.

EJEMPLO 26

Se disolvieron en una mezcla de 20,7 g de metil-etil-cetona y 1,1 g de dimetilformamida 17,54 g (0,04 mol) de bis(N-benceno-sulfonil)-m-fenileno-dicianamida y 3,16 g



(0,02 mol) de m-fenilen-dicianamida. La solución se calentó en reflujo durante 16 horas. Una porción de esta solución de prepolímero se utilizó para revestir una trenza torsional y la temperatura de transición vitrea, Tg, se determinó en el aparato de trenzado torsional. La Tg fue de 290°C después de calentar la trenza durante 2 horas a 200°C seguido de una hora a 260°C.

Una porción de la solución de prepolímero se utilizó para obtener una película que se calentó durante una hora a 260°C para curar la película. La película se envejeció isotérmicamente en un horno de corriente de aire forzada calentado a 260°C. Después de 1014 horas de envejecimiento a 260°C la película retuvo el 66,3% de su peso original.

15.

EJEMPLO 27

Se calentó en un calorímetro de exploración diferencial la p,p'-oxibis-(bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida) del ejemplo 4. Se observó un punto de fusión a 164°C, principio de polimerización a 210°C y un máximo de polimerización exotérmica a 265°C. La resina curada, cuando se calentó en el aire en un aparato de análisis termogravimétrico, retuvo el 90% de su peso original a 400°C.

EJEMPLO 28

25.

Se disolvieron en 20 cc de metil-etil-cetona 5,31 g (0,01 mol) de p,p'-oxibis-(bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida) y 1,24 g (0,005 mol) de 4,4'-metilen-bis-fenil-cianamida y la solución se calentó en reflujo durante



16 horas. El prepolímero se precipitó en forma de un polvo fino vertiendo esta solución en 500 cc de hexano agitado con rapidez. El prepolímero seco fundió a 120°C y termofraguó al cabo de 15 minutos después de haberse

5. mantenido a una temperatura de 215°C. Después de calentar este polvo a 300°C la temperatura de transición vítrea fue de 290°C.

EJEMPLO 29

Se disolvieron en 10 g de metil-etil-cetona

10. 7,9 g (0,015 mol) de p,p'-oxibis-(bencen-sulfonil-N-fenil-cianamida y 1,89 g (0,0075 mol) de 4,4'-oxibis-fenil-cianamida y se calentó la solución en reflujo durante 16 horas. Esta solución se utilizó para obtener una película que se curó durante una hora a 260°C. La película se envejeció
15. isotérmicamente en un horno de corriente de aire forzada a 260°C y se observó una retención del 68% de su peso, original después de 846 horas de envejecimiento en el aire a esta temperatura.

EJEMPLO 30

20. Un vaso de precipitados, de 50 cc, con 25 gramos de N,N'-metan-sulfonil-1,6-hexametilen-biscianamida se dispuso en un horno de curado a 200°C. La viscosidad del líquido fue en aumento y por último termofraguó al cabo de 90 minutos. El disco resultante es insoluble en DMF hirviente.
- 25.

EJEMPLO 31

Se agitaron conjuntamente durante media hora a 90°C y en estado fundido 3,22 g (0,01 mol de N,N'-metan-sulfonil-



-1,6-hexametilen-biscianamida y 3,32 g (0,02 mol) de 1,6-hexametilen-biscianamida para obtener un jarabe viscoso. Luego se dispuso este jarabe en un horno de curado a 177°C durante 1 hora. Se obtuvo un producto

5. moldeado reticulado y transparente que tan solo se intumece ligeramente en DMF hirviente.

EJEMPLO 32

Se disolvieron en 50 cc de solución de DMF 3,0 g (0,01 mol) de 2,5-bis(meta-cianamidofenil)-1,3,5-oxadiazol y 3,22 g (0,01 mol) del prepolímero de imida del ejemplo 22 y se utilizó la solución para revestir un trenzado torsional. Un estudio del curado de trenzado torsional demuestra que este polímero tiene una temperatura de transición vítrea de 250°C después de un curado de 3 horas a 200°C y una

10.

15.

temperatura de transición vítrea de 315°C después de un período de calentamiento a 300°C durante 2 horas.

EJEMPLO 33

Se disolvieron en 500 cc de acetona 248 g (1,0 mol) de 4,4'-metilen-bisfenil-cianamida y 248 g (0,47 mol) de 4,4'-metilen-bis(N-bencen-sulfonil-fenil-cianamida) y la solución acetónica se sometió a reflujo durante 5 minutos. Luego se vertió la solución de acetona en 6 litros de éter de petróleo agitado con rapidez para precipitar

20.

25.

una resina blanca en polvo que se separó por filtración y se secó bajo vacío a la temperatura del ambiente. La resina seca se calentó durante 10 minutos a 90°C y luego se dispuso en un molde y se moldeó por compresión

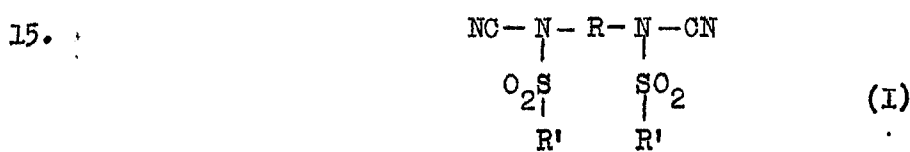


5. a 149°C/3000 libras por pulgada cuadrada durante 1 hora. Se extrajo del molde la placa transparente y de color amarillo y se post-curó a 260°C durante 2 horas. Una barra flexural obtenida de esta resina post-curada mostró una resistencia a la flexión de 16.300 libras por pulgada cuadrada y un módulo de flexión de 616.000 libras por pulgada cuadrada.

REIVINDICACIONES

10. 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 439.487 del 4 de Febrero de 1974.

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos de bis-N-cianosulfonamida, de la fórmula I

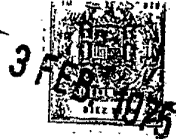


en donde

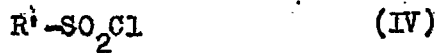
20. R es un radical divalente aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico y cada R' representa, independientemente, un radical monovalente aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico,

25. caracterizado por hacerse reaccionar una diamina de la fórmula III



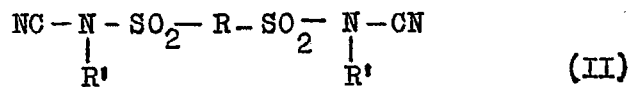


ya sea primero con un haluro de cianógeno y luego con un cloruro de sulfonilo de la fórmula IV



5. o viceversa, con lo que la diamina, el haluro de cianógeno y el cloruro de sulfonilo se utilizan en una relación molar de 1:2:2.

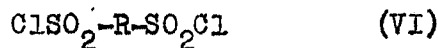
10. 2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante de su realización, se constituye la bis-N-cianosulfonamida isomérica de la fórmula II



haciendo reaccionar una amina de la fórmula V

15. $R^1-NH_2 \quad (V)$

ya sea primero con un haluro de cianógeno y luego con un cloruro de disulfonilo de la fórmula VI



20. o viceversa, con lo que la amina, el haluro de cianógeno y el cloruro de disulfoniloso utilizan en una relación molar de 2:2:1; en cuyas fórmulas los substituyentes tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

25. 3. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula III o VI en donde R es fenileno, bisfenileno o naftileno, cuyos radicales pueden estar enlazados por oxa, carbonilo, alquileo inferior, alquiledeno inferior, sulfonilo, tia, arilimino, amido o imido.



1975

- 49 -

4.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula III o VI en donde R es un radical alifático o cicloalifático halogenado.

5. 5.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un compuesto de la fórmula IV o V en donde R' es un radical perfluoralquílico.

6.- Un procedimiento para la preparación de compuestos de bis-N-cianosulfonamida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Febrero de 1975

p.a.

JAYME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

15.
fm.