

Int. Cl.:	430776
C08J	

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: SC 4400/4468.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para preparar materiales multicelulares termoestables.

=====

*Solicitante:* RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22, avenue Montaigne, 75008 PARIS, Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de materiales multicelulares.

5 La utilización de materiales de síntesis multicelulares en la industria ha conocido desde hace varios

años una expansión bastante considerable debido a las ventajas de su baja densidad. Estas ventajas son muy apreciadas en aplicaciones tales como el aislamiento térmico y la realización de elementos de construcción ligeros en particular en la industria aeronáutica.

En lo que se refiere al aislamiento térmico, existe una necesidad constantemente creciente de materiales celulares que sean capaces de resistir a los esfuerzos térmicos severos y, en este campo, ya se ha propuesto beneficiarse de las cualidades de los polímeros del tipo poliimidas formadas a partir de ácidos tetracarboxílicos o de sus derivados y, de diaminas.

En la patente francesa 1 555 564 se ha descrito que resinas poliimidas obtenidas por condensación de bis-imidas insaturadas con una diamina bprimaria podían convertirse en materiales multicelulares.

Tales materiales podrían obtenerse calentando una composición que comprenda un compuesto con agrupamiento imida, un compuesto aminado y un agente porógeno y un agente de celularización, a una temperatura tal que provoque simultáneamente la formación del polímero y su expansión.

Esta técnica, según la cual la expansión total del polímero se efectúa en el molde destinado a dar su forma al material multicelular, es particularmente cómodo para la realización de artículos de pequeño espesor o de forma simple. Su realización es sin embargo mas delicada cuando se desea fabricar artículos de volumen mayor o de forma compleja de material celular de baja densidad, principalmente por razones de buena distribución en el molde de la estructura celular.

Se ha encontrado ahora que se puede suprimir esta difi

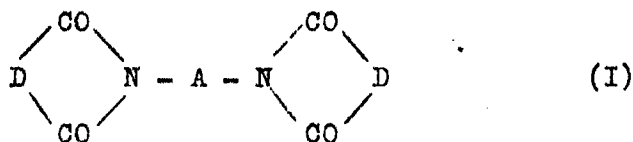
cultad si se moldea y calienta una composición en la que la resina, en estado de prepolímero, se encuentra ya en forma de granulados pre-expandidos.

5 Mas precisamente la invención tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de materiales celulares a partir de una composición que comprende:

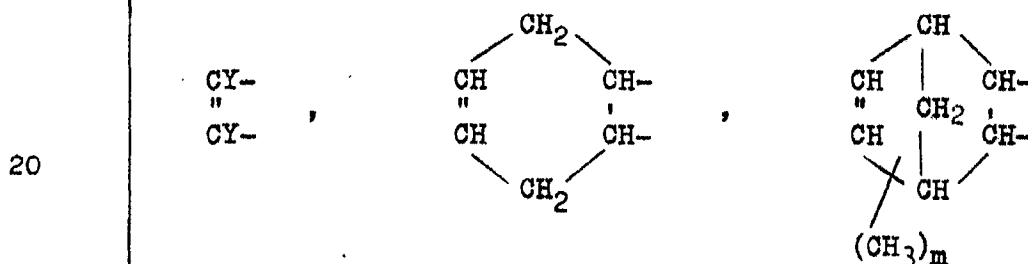
1) un prepolímero obtenido a partir de:

A) un compuesto con agrupamiento imida elegido del grupo constituido por

10 a) una bis-imida de fórmula

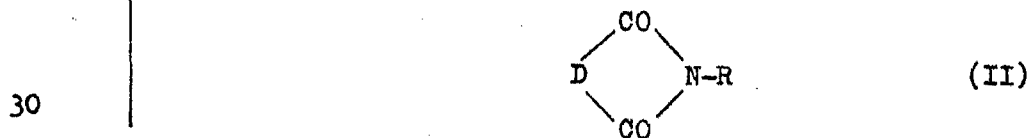


15 en la que el símbolo D representa un radical divalente elegido del grupo constituido por los radicales de fórmula:



donde Y representa H, CH<sub>3</sub> ó Cl y m es igual a 0 ó 1, y el símbolo A representa un radical orgánico divalente que contenga de 2 a 30 átomos de carbono,

25 b) una mezcla que comprende una bis-imida de fórmula (I) y una mono-imida de fórmula



en la que el símbolo D posea el significado dado anteriormente y el símbolo R represente un átomo de hidrógeno o un radical orgánico monovalente que contenga de 1 a 20 átomos de carbono y

5

B) un compuesto aminado elegido del grupo constituido por:

a) una o varias poliaminas que contengan de 2 a 5 agrupamientos amino primarios o secundarios, uno al menos de estos agrupamientos siendo primario,

10

b) una mezcla que comprenda una o varias poliaminas tales como las definidas bajo a) y una o varias monoaminas primarias y/o secundarias y/o una o varias poliaminas secundarias.

2) un agente porógeno

3) un agente de celularización,

15

caracterizado porque consiste en preparar en un primer tiempo granulados de prepolímero cuyo grado de expansión sea como máximo del 90 %, y a continuación tras haber colocado estos granulados en un molde, en provocar por calentamiento la expansión completa y el endurecimiento del polímero.

20

Se denomina grado de expansión de la materia preexpandida al porcentaje del volumen de la materia preexpandida con relación al volumen final que se obtendrá cuando la expansión haya sido totalmente efectuada sin contrapresión.

25

Los granulados pueden tener formas diversas pero preferentemente tienen formas redondeadas para facilitar su aplicación.

Su dimensión mayor está comprendida ventajosamente entre 0,5 y 20 mm.

30

Pueden ser convenientes numerosos métodos de obtención de los granulados.

Se pueden citar, por ejemplo, el depósito de la materia en moldes abiertos o sobre placas de forma adaptada, la colada de gotas de la materia fundida sobre un soporte antiadherente o el trozado de juncos extruidos.

5 Se obtienen los granulados preexpandidos por calentamiento de una mezcla de polvo de prepolímero, de agente porógeno y de agente de celularización. Las condiciones de calentamiento son críticas. En efecto, la temperatura y la duración de calentamiento deben determinarse de tal forma que el grado de expansión de la materia preexpandida sea de como máximo el 90 % y preferentemente del 60 al 85 %. Las condiciones operatorias dependen de la naturaleza de los constituyentes de la composición y de la proporción de agente porógeno y de celularización.

10  
15 Por regla general, esta preexpansión se obtiene por calentamiento durante una duración del orden de 30 s a 5 mn a una temperatura inferior a 200°C y generalmente comprendida entre 90 y 180°C.

20 Se denomina agente porógeno un cuerpo químico que, descomponiéndose a una cierta temperatura, liberan gases tales como el nitrógeno o el gas carbónico.

25 Los agentes porógenos que convienen particularmente bien tienen ventajosamente una temperatura de descomposición superior, en al menos 20°C, al punto de reblandecimiento del prepolímero. Como ejemplo de tales adyuvantes, se pueden citar los agentes porógenos tales como la azodicarbonamida o los productos citados en el volumen 2, páginas 294 a 320 de la obra "PLASTICS FOAMS" de Calvin J. BENNING. La proporción de agente porógeno, variable según la densidad del material multicelular buscada, está comprendida entre 0,1 y 10 % del

30

peso del prepolímero.

Se denomina agente de celularización a un adyuvante, habitualmente un agente tensio-activo, que favorece la distribución y la regularidad de la células en el polímero y que permite aumentar la homogeneidad de la masa multicelular.

5.

Tales adyuvantes que permiten aumentar la homogeneidad de la estructura celular de los polímeros son por ejemplo agentes tensio-activos no iónicos, tales como organopolisiloxanos que comprenden bloques orgánicos del tipo polioxialquileo. Tales copolímeros están descritos por ejemplo en "PLASTICS FOAMS" de Calvin J. BENNING (vol. 2 páginas 320-325).

10.

Los agentes tensioactivos catiónicos también son convenientes, tales como el dioleato de N-alquiltrimetilendiamina (alquilo con 16 a 18 átomos de carbono) o los condensados de óxido de etileno sobre aceite de coco aminado. Los agentes tensio-activos aniónicos pueden convencer también. La proporción de agentes de celularización es función de la naturaleza y de la cantidad de agente porógeno utilizado. Habitualmente es inferior al 5% del peso del prepolímero.

15.

En un primer tiempo se prepara un prepolímero que puede aislarse, eventualmente purificarse y almacenarse. Este prepolímero se presenta generalmente a temperatura ambiente en forma de sólido con estructura no celular que se puede reducir en polvo o en forma de líquido viscoso.

20.

Los prepolímeros pueden prepararse en masa iniciando la reacción por calentamiento de la mezcla de los reactivos. La temperatura de iniciación puede variar entre límites bastante amplios según la naturaleza de los reactivos en presencia, pero por regla general se sitúa entre 100 y 250°C, y más frecuentemente, entre 110 y 180°C. Según el estado físico de los reactivos en presencia, se puede utilizar las técnicas.

25.

30.

convencionales para el mezclado de sólidos finamente divididos o bien efectuar una disolución ó una dispersión de uno de los reactivos en el otro mantenido en estado líquido.

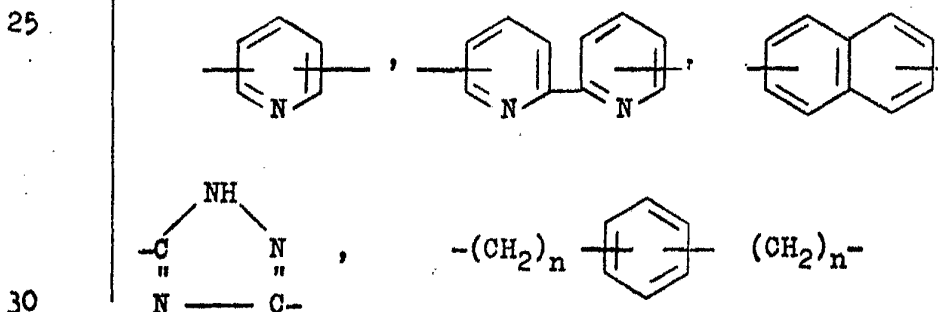
5 Según la temperatura, la naturaleza y las proporciones de los reactivos en presencia y según el grado de avance deseado para la reacción, la duración del calentamiento puede variar entre límites bastante amplos pero se sitúa generalmente entre 5 mn y 3 horas.

10 La preparación de los prepolímeros puede efectuarse igualmente por calentamiento de los reactivos en el seno de un diluyente polar inerte y líquido a la temperatura adoptada (entre 100 y 250°C y preferentemente entre 110 y 200°C). Entre los diluyentes utilizables, se pueden citar principalmente los disolventes polares tales como la dimetilformamida,  
15 la N-metilpirrolidona, la dimetilacetamida, la N-metilcaprolactama, la dietilformamida, la N-acetilpirrolidona, los cresoles.

Las cantidades de diluyente representan generalmente del 0,2 a 20 veces el peso de imida introducida.

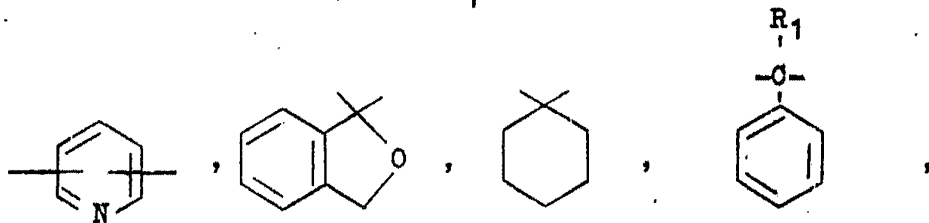
20 Los compuestos con agrupamiento imida (A) y los compuestos aminados (B) pueden definirse así.

En la fórmula (I), el símbolo A puede representar un radical alquileo lineal que tenga menos de 13 átomos de carbono, un radical fenileno, ciclohexileno

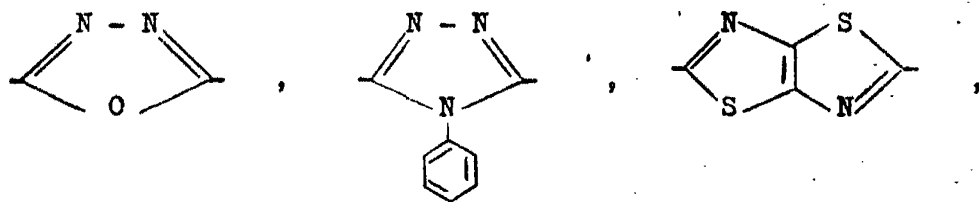


donde n representa un número entero de 1 a 3. El símbolo A puede igualmente comprender varios radicales alquileo enlazados entre si por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -NR<sub>1</sub>- ó varios radicales fenileno o ciclohexileno enlazados entre si por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como -O-, -S-, un agrupamiento alquileo que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>1</sub>-, -N=N-, -CONH-, -COO-, -P(O)R<sub>1</sub>-, -CONH-X-HNCO-,

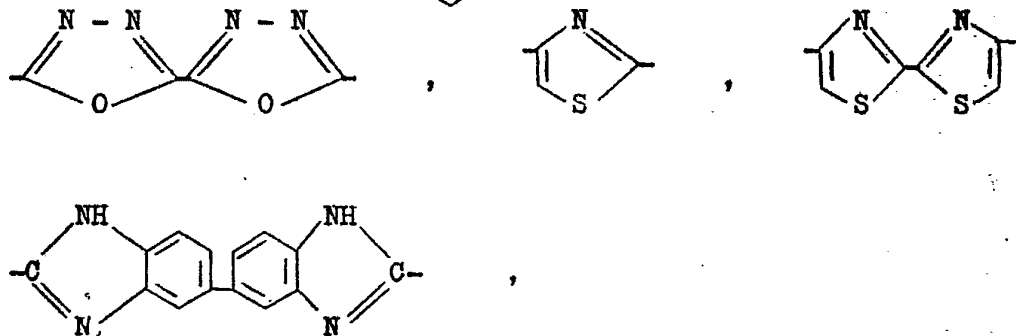
10



15



20



25

donde R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquileo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o ciclohexileno, X representa un radical alquileo que tenga menos de 13 átomos de carbono.

30

Por otra parte, los diversos radicales fenileno o ciclohexileno pueden estar sustituidos por agrupamientos tales como CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> o por un átomo de cloro.

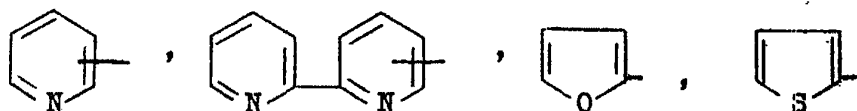
A título de ejemplos específicos de bis-imidas, se pueden citar:

- la N,N'-etilen-bis-maleimida
- la N,N'-hexametilen-bis-maleimida
- 5 - la N,N'-metafenilen-bis-maleimida
- la N,N'-parafenilen-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-bifenililen-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-tetrahidroftalimida
- 10 - la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenilsulfuro-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenilsulfona-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-diciclohexilmetano-bis-maleimida
- la N,N'-alfa,alfa'-4,4'-dimetilen ciclohexano-bis-maleimida
- 15 - la N,N'-metaxililen-bis-maleimida
- la N,N'-paraxililen-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenil-1,1 ciclohexano-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-citraconimida
- la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-endometilentetrahidroftalimida
- 20 - la N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-cloromaleimida
- la N,N'-4,4'-difenil-1,1 propano-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-trifenil-1,1,1 etano-bis-maleimida
- la N,N'-4,4'-trifenilmetano-bis-maleimida
- la N,N'-3,5-triazol-1,2,4-bis-maleimida
- 25 - la N,N'-dodecemetilen-bis-maleimida
- la N,N'-trimetil-2,2,4-hexametilen-bis-maleimida
- el bis(maleimido-2 etoxi)-1,2 etano
- el bis(maleimido-3 propoxi)-1,3 propano
- la N,N'-4,4'-benzofenona-bis-maleimida
- 30 - la N,N'-piridinodil-2,6 bis-maleimida

- la N,N'-naftilen-1,5-bis-maleimida
- la N,N'-ciclohexilen-1,4-bis-maleimida
- la N,N'-metil-5 fenilen-1,3-bis-maleimida
- la N,N'-metoxi-5 fenilen-1,3-bis-maleimida.

5 Estas bis-imidas pueden prepararse por aplicación de los métodos descritos en la patente americana 3 018 290 y la patente inglesa 1 137 592.

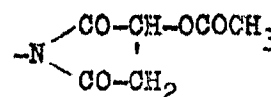
10 En la fórmula (II) el símbolo R puede representar un radical alquilo o alquenilo, lineal o ramificado, que puede contener hasta 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que contenga 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo, un radical arilo mono- o bicíclico, alquilarilo o aralquilo que contenga hasta 20 átomos de carbono, uno de los radicales



un radical monovalente constituido por un radical fenilo y un radical fenileno enlazados entre sí por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte tal como: -O-,

20 -S-, un radical alquileno que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sub>1</sub>-, -N=N-, -CONH-, -COO-, donde R<sub>1</sub> tiene el significado anteriormente indicado. Por otra parte, estos

25 diferentes radicales pueden estar sustituidos por uno o varios átomos, radicales o agrupamientos tales como F, Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, -COOH, -NHCOCH<sub>3</sub>,



30 A título de ejemplos específicos de mono-imidas de fórmula (II), se pueden citar la maleimida, la N-fenilmaleimida, la N-fenil-metilmaleimida, la N-fenilcloromaleimida, la N-p-clorofenilmaleimida, la N-p-metoxifenilmaleimida, la N-p-

5 -metilfenilmaleimida, la N-p-nitrofenilmaleimida, la N-p-feno-  
xifenilmaleimida, la N-p-fenilaminofenilmaleimida, la N-p-fe-  
noxicarbonilfenilmaleimida, la N-p-fenilcarbonilfenilmaleimi-  
da, el maleido-1 acetoxisuccinimido-4 benceno, el maleimido-4  
10 acetoxisuccinimido-4' difenilmetano, el maleimido-4 acetoxi-  
succinimido-4' difeniléter, el maleimido-4 acetamido-4' dife-  
niléter, la maleimida-2 acetamido-6 piridina, el maleimido-4  
acetamido-4' difenilmetano, la N-metil-maleimida, la N-etil-  
maleimida, la N-vinilmaleimida, la N-alilmaleimida, la N-ci-  
10 clohexilmaleimida, la N-decilmaleimida.

Estas mono-imidas pueden prepararse por aplicación de  
los métodos descritos por ejemplo en las patentes americanas  
2 444 536, 3 717 615 o en la solicitud de patente alemana  
(DOS) 2 354 654.

15 Cuando se hace mención a una mezcla que comprende a la  
vez una bis-imida de fórmula (I) y una mono-imida de fórmula  
(II), el número de agrupamientos imidas aportados por la mo-  
no-imida puede representar hasta el 30 % del número total de  
agrupamientos imidas aportados por la mezcla.

20 El compuesto aminado (B) puede ser en particular una  
poliamina (1) de fórmula:



25 en la que el símbolo E puede representar uno de los radicales  
que representa el símbolo A en la fórmula (I).

30 Como ejemplos de tales compuestos que contienen dos  
agrupamientos amino primarios, se pueden citar el bis(amino-4  
ciclohexil)metano, el bis(amino-4 ciclohexil)-2,2 propano, el  
diamino-1,4 ciclohexano, la diamino-2,6 piridina, la metafe-  
nilen diamina, la parafenilen diamina, el bis(amino-4 fenil)me-

tano, el bis(amino-4 fenil)-2,2 propano, la benzidina, el  
óxido de diamino-4,4' fenilo, el sulfuro de diamino-4,4' feni  
lo, la diamino-4,4' difenilsulfona, el óxido de bis(amino-4  
fenil)metilfosfina, el óxido de bis(amino-4 fenil)-fenilfos-  
fina, la N,N'-bis(amino-4 fenil)metilamina, el diamino-1,5  
naftaleno, la metaxililen diamina, la paraxililen diamina,  
el bis(paraaminofenil)-1,1 ftalano, las alfa,omega polimeti-  
len diaminas, tales como la hexametilen diamina, la octameti-  
len diamina, la decametilen diamina, la dimetil-2,5 heptame-  
tilen diamina, las poliésterdiaminas de fórmula  $H_2N(CH_2)_tO(CH_2$   
10  $CH_2O)_uNH_2$  en las que t y u son números enteros comprendidos  
entre 1 y 10, tales como por ejemplo la diamina de fórmula  
 $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$ , la bis(hexametilentriamina, la  
dietilentriamina, la tetraetilenpentamina, el diamino-7,8 p-  
15 -mentano, el diamino-6,6' biperidilo-2,2', la diamino-4,4' ben-  
zofenona, el diamino-4,4' azobenceno, el bis(amino-4 fenil)fe-  
nilmetano, el bis(amino-4 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(ami-  
no-4 metil-3 fenil)-1,1 ciclohexano, el bis(m-aminofenil)-2,5  
oxadiazol-1,3,4, el bis(p-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4, el  
20 bis(m-aminofenil)-2,5 tiazol(4,5-d)tiazol, el di(m-aminofe-  
nil)-5,5' bis(oxadiazolil-1,3,4) (2,2'), el bis(p-aminofenil)-  
4,4' bitiazol-2,2', el m-bis[(p-aminofenil-4)-tiazolil-2]  
benceno, el bis(m-aminofenil)-2,2' bibenzimidazol-5,5', la  
diamino-4,4' benzanilida, el diamino-4,4' benzoato de fenilo,  
25 la N,N'-bis(amino-4 benzoil)p-fenilen diamina, la bis(m-ami-  
nofenil)-3,5 fenil-4 triazol-1,2,4, la N,N'-bis(p-amino-ben-  
zoil)-diamino-4,4' difenilmetano, el bis-p(amino-4 fenoxicar-  
bonil)-benceno, el bis-p(amino-4 fenoxi)benceno, el diamino-  
3,5 triazol-1,2,4, el bis(amino-4 fenil)-1,1 fenil-1 stano,  
30 la bis(amino-4 fenil)-3,5 piridina.

El compuesto aminado puede igualmente ser una poliamina (2) que contenga de 3 a 5 agrupamientos  $-NH_2$  por molécula y que comprenda hasta 50 átomos de carbono. En estas poliaminas (2), los agrupamientos  $-NH_2$  pueden ser portados por un núcleo benzénico eventualmente sustituido por agrupamientos metilo, un núcleo naftalénico, piridínico o triazínico; igualmente pueden ser portados por varios núcleos benzénicos enlazados entre sí por un enlace de valencia simple o por un átomo o agrupamiento inerte que puede ser uno de los descritos anteriormente en el ámbito de la definición del símbolo A o bien

5

10

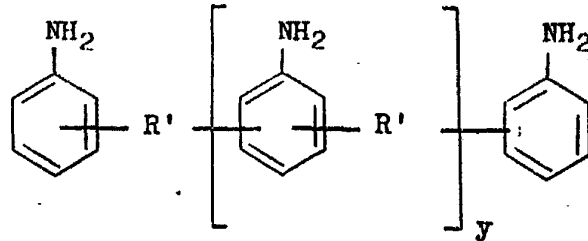
$-N-$ ,  $-CH-$ ,  $-OP(O)O-$ ,  $-P(O)-$   
O-

Como ejemplos de tales poliaminas, se pueden citar el triamino-1,2,4 benceno, el triamino-1,3,5 benceno, el triamino-2,4,6 tolueno, el triamino-2,4,6 trimetil-1,3,5 benceno, el triamino-1,3,7 naftaleno, el triamino-2,4,4' difenilo, la triamino-2,4,6 piridina, el triamino-2,4,4' óxido de fenilo, el triamino-2,4,4' difenilmetano, la triamino-2,4,4' difenilsulfona, la triamino-2,4,4' benzofenona, el triamino-2,4,4' metil-3 difenilmetano, la N,N,N-tris(amino-4 fenil)amina, el tris(amino-4 fenil)metano, el triamino-4,4',4'' ortofosfato de fenilo, el óxido de tris(amino-4 fenil)fosfina, la triamino-3,5,4' benzanilida, la melamina, la tetraamino-3,5,3',5' benzofenona, el tetraamino-1,2,4,5 benceno, la tetraamino-2,3,6,7 naftaleno, la diamino-3,3' benzidina, la tetraamino-3,3',4,4' óxido de fenilo, el tetraamino-3,3',4,4' difenilmetano, la tetraamino-3,3',4,4' difenilsulfona, la bis(diamino-3,4' fenil)-3,5 piridina, los oligómeros de fórmula media:

15

20

25



5  
10 donde  $y$  representa un número que va de 0,1 a 2 aproximadamente, el símbolo  $R'$  representa un radical hidrocarbonado divalente, que tenga de 1 a 8 átomos de carbono y que derive de un aldehído o de una cetona de fórmula general:



15 en la que el átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de carbono del radical  $R'$ ; aldehídos y cetonas típicos son el formol, el acetaldehído, el oenantal, el benzaldehído, la acetona, la metiletilcetona, la hexanona-2, la ciclohexanona, la cetofenona. Estos oligómeros con agrupamientos amino pueden obtenerse según procedimientos conocidos tales como los descritos en la patente francesa 1430 977, 1 481 935, 1 533 696; las mezclas brutas de poliaminas obtenidas según estos procedimientos pueden enriquecerse en uno o en varios constituyentes, por ejemplo por destilación bajo presión reducida.

20 El compuesto aminado puede además ser una poliamina (3) que contenga hasta 50 átomos de carbono y que comprenda un agrupamiento amina primario y uno o varios agrupamientos amina secundarios. Como ejemplos de tales poliaminas (3), se pueden citar principalmente el (metilamino-4 fenil)(amino-4' fenil)metano, el óxido de metilamino-4 fenilo y de amino-4' fenilo, la (metilamino-4 fenil)(amino-4' fenil)sulfona, el metilamino-1 amino-4 benceno, el metilamino-2 amino-4 tolue-

25  
30

no, el metilamino-2 amino-5 anisol, la metilamino-3 propil-  
amina, la N-(amino-4 benzoil)metilamina, la etoxi-2 metilami-  
no-4 anilina, la metilamino-3' benzoilamino-4 anilina, el  
etilaminoetoxi-3 propilamina, la etilaminoetilmercapto-3 pro-  
5 pilamina, la metil-amino-6 hexilamina, el (metilamino-4 ci-  
clohexil)(amino-4' ciclohexil)metano, la fenilamino-2 etilami-  
na, la alfa-piridilamino-2 etilamina, el p-metilaminofenil-2  
amino-5 oxadiazol-1,3,4, el m-metilaminofenil-2 amino-5 ben-  
zoxazol, la N-(p-aminobenzoil)piperazina, la bis(metilamino)-  
10 -3,5 amino-4' benzanilida, el óxido de bis(metilamino)-2,4  
fenilo y de amino-4' fenilo.

Debe entenderse que se puede, en la invención, utili-  
zar uno o varios compuestos aminados pertenecientes a una u  
otra de las familias de poliaminas (1), (2) y (3) menciona-  
15 das anteriormente, o utilizar mezclas de compuestos pertene-  
cientes a dos o a estas tres familias.

Igualmente se puede utilizar una mezcla que comprende  
una o varias poliaminas (1), (2) y/o (3), y una o varias  
otros compuestos aminados, que no comprendan mas que un  
20 agrupamiento amino primario o secundario o que comprendan va-  
rios agrupamientos amino de los cuales ninguno sea primario.

A título de ilustración de monoaminas primarias o se-  
cundarias, se pueden citar principalmente la metilamina, la  
etilamina, la butilamina, la octilamina, la ciclohexilamina,  
25 la ciclohexilmetilamina, la anilina, la o-clorosanilina, la  
p-anisidina, la alfa-naftilamina, la benzilamina, la fenil-2  
etilamina, la amino-2 piridina, el amino-3 furano, la amino-2  
pirimidina, el amino-5 benzoxazol, el amino-5 benzotiazol, la  
etanolamina, la hexilamina, la nonilamina, la laurilamina, la  
30 estearilamina, la butoxi-3 propilamina, la dietilamino-3 pro-

pilamina, la o-toluidina, la o-anisidina, el o-aminofenol, el óxido de fenilo y de p-aminofenilo, la m-aminobenzofenona, la m-aminobenzanilida, la p-difenilaminoanilina, la dibutilamina, la dietanolamina, la metiletilamina, la monoetilamina, la piperidina, la morfolina, el monometilaminociclohexano, la monometilaminonaftaleno y las difenil y N-alfa- ó beta-naftilanilinas, la (fenil) (amino-4 fenil)sulfona.

Cuando el compuesto aminado comprende una monoamina o una poliamina secundaria, la proporción de esta en la mezcla es, preferentemente, tal que el número de agrupamientos amino aportados por la citada amina representa como máximo el 30 % del número total de agrupamientos amino del compuesto aminado (B).

A título de ilustración de las poliaminas secundarias - que pueden comprender igualmente agrupamientos amina terciarios - se pueden citar la bis(metilamino-4 fenil)metano, el óxido de bis(metilamino-4 fenil), el bis(metilamino-4 fenil)-2,2 propano, la bis(metilamino-3 fenil)sulfona, el bis(metilamino-1,3 benceno, el bis(metilamino)-1,4 benceno, el bis(beta-naftilamino)-1,4 benceno, el bis(metilamino-4 ciclohexil)metano, la N,N'-diethylhexametildiamina, la bis(metilamino)-2,5 oxadiazol-1,3,4, la piperazina, el bis(metilamino-3 propoxi)-1,2 etano, la N-(metilamino-4 fenil)piperazina, la tris(metilamino-4 fenil)amina, la tris(etilamino-4 fenil)fosfina, la tris(metilamino)-3,5,4' benzanilida, la tetrakis(metilamino-3,3',5,5' benzofenona.

Ventajosamente se utiliza en la invención cantidades de compuesto con agrupamiento imida (A) y de compuesto aminado (B) tales que la relación

número de dobles enlaces del compuesto A  
número de agrupamientos NH<sub>2</sub> del compuesto B

esté comprendida entre 0,8 y 10. Preferentemente, esta relación está comprendida entre 1 y 5.

5 También se puede asociar al prepolímero adyuvantes líquidos o sólidos en forma de polvo, esferas, láminas, gránulos, fibras o pastillas, con objeto de mejorar o modificar una o varias características del objeto terminado.

10 Los adyuvantes pueden consistir más precisamente en fibras de vidrio, de carbono, de amianto, polímeros sintéticos, principalmente poliamida-imida o poliamidas aromáticas, o en particular pulverulentas que pueden elegirse por ejemplo de entre las sílices de combustión, las sílices brutas trituradas, el cuarzo, la alúmina, el óxido de titanio, el talco, el kaolín, la mica, el carbonato de calcio, el grafito, el negro de carbono.

15 Tales adyuvantes representan habitualmente del 5 al 50 % del peso del prepolímero.

20 Además se pueden mezclar con el prepolímero adyuvantes que permitan aumentar la dureza, las propiedades mecánicas o la estabilidad térmica de los materiales multicelulares. Entre estos adyuvantes se pueden citar en particular el anhídrido bórico que, utilizado generalmente a razón de 1 a 30 % del peso del prepolímero, aumenta la resistencia al calor y a la llama.

25 También es posible modificar las propiedades del material multicelular incorporando resinas o elastómeros tales como resinas fenólicas, resinas epoxi, poliésteres insaturados, poliamida-imidas, poliuretanos, polisulfona o polímeros alifáticos. Se pueden utilizar resinas epoxi tales como las

30

5 descritas en la patente francesa 2 045 087, polisulfonas tales como las descritas en la patente francesa 2 101 796, poliésteres como los descritos en la patente francesa 2 101 878, polímeros alílicos como los descritos en la patente francesa 2 094 607 o poliamida-imidas como las descritas en la patente francesa 1 473 600.

Se pueden incorporar cantidades de resinas o de elastómeros que vayan hasta el 100 % con relación al peso del prepolímero.

10 La transformación de los gránulos preexpandidos en materiales multicelulares puede efectuarse por calentamiento a una temperatura comprendida entre 90 °C y 250°C mas generalmente entre 150°C y 230°C. La duración del calentamiento varía habitualmente entre 5 mn y 5 horas.

15 El material multicelular puede recocerse ulteriormente durante una duración comprendida entre 2 h y 24 h a una temperatura comprendida entre 180 y 300°C.

Se aumentan así sus propiedades mecánicas y en particular su resistencia a la compresión.

20 Los materiales multicelulares según la invención tienen habitualmente una densidad aparente comprendida entre 0,03 y 0,8 y una estructura celular regular, 80 a 96 % de las células estan cerradas. Tienen una gran inercia a los disolventes y a los agentes químicos, una excelente resistencia a los esfuerzos térmicos y a la llama y son autoextinguibles.  
25 Las propiedades mecánicas son satisfactorias hasta una densidad del orden de 0,1. Es necesario para obtener un material esencialmente con células cerradas que los prepolímeros no contengan disolventes volátiles en las condiciones de temperatura de la expansión.  
30

Debido a estas propiedades, los materiales multicelulares según la invención son interesantes para numerosos campos de la industria. En particular son utilizables para la realización de placas estratificadas o no, destinadas al aislamiento térmico o fónico de recintos de alta temperatura principalmente en la industria de la construcción, la industria aeronáutica y espacial.

El empleo de granulados preexpandidos según la invención presenta numerosas ventajas. En efecto es más fácil de manipular granulados que un polvo. Por otra parte en el caso de moldes de grandes dimensiones o de forma compleja, la distribución de materia multicelular es mucho más homogénea con granulados que ocupan casi todo el volumen que con un polvo que se deposita en el fondo del molde, debido a que por un aumento de volumen que puede alcanzar 15 o 20 veces el volumen inicial, se distribuye, por sí mismo en todo el volumen de la pieza a realizar.

Se ha encontrado que tras una expansión completa los granulados desaparecen completamente para dar una masa homogénea y de estructura celular uniforme. Las propiedades mecánicas del material multicelular son idénticas independientemente del modo de preparación, bien según la técnica a partir de polvo no expandido, bien pasando por el intermedio de granulados preexpandidos.

Los prepolímeros así como los agentes porógenos y de celularización descritos anteriormente convienen para este procedimiento. Sin embargo resultados particularmente interesantes se han obtenido a partir de una composición que comprende como prepolímero, el producto de reacción de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y de diamino-4,4' difenilmetano,

del difeniloxi-4,4' disulfhidrazida y del dioleato de N-alquiltrimetilen diamina.(alquilo con 16 a 18 átomos de carbono).

El ejemplo siguiente ilustra la invención.

EJEMPLO

5 Se colocan en un mortero 100 g de un prepolímero que tiene un punto de reblandecimiento medido al banco Kofler de 105°C y obtenido a partir de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y de diaminodifenilmetano en una relación K:

10 
$$\frac{\text{número de dobles enlaces de la bis-maleimida}}{\text{número de agrupamientos NH}_2 \text{ del compuesto aminado}} = 2,5$$

Se añaden 4 g de difeniloxi-4,4' disulfhidrazida y 1 g de solución al 50 % en metanol de dioleato de N-alquiltrimetilen diamina. (alquilo con 16 a 18 átomos de carbono)

15 Tras trituración y homogeneización se rellenan manualmente los orificios de una rejilla dispuesta sobre una hoja de tejido teflonado. Las características de la rejilla son las siguientes: diámetro de los orificios 5 mm, separación de los orificios 3 mm, espesor de la rejilla 3 mm. Se retira a continuación con precaución y verticalmente la rejilla. Quedan sobre la hoja pequeños discos de polvo. Se lleva a una estufa ventilada a 175°C. Se deja 2 mn. Los discos de polvo funden y después comienzan a expandirse. Se dejan refrigerar y a continuación se despegan de la hoja los granulados mas o menos esféricos que tienen un diámetro de aproximadamente  
20  
25 5 mm.

30 Se rellena en sus 4/5 aproximadamente un molde paralelepípedo con estos granulados y se cierra el molde. Se le lleva a la estufa ventilada a 175°C durante 15 mn. Se obtiene una masa paralelepípedica, multicelular, amarilla, de densidad 0,13. Se comprueba en el desmoldeo que los granulados

han desaparecido y que la espuma obtenida es homogénea y regular.

Se recuece 24 h a 200°C en estufa ventilada. El color pasa del amarillo al pardo, pero no se observa pérdida de peso.

La resistencia a la compresión con 10 % de deformación (normas ISO TC 45 y 61) es de 12 Kg/cm<sup>2</sup> tras recocido.

El material obtenido es ininflamable según la norma ASTM D 1692 59 T.

- N O T A -

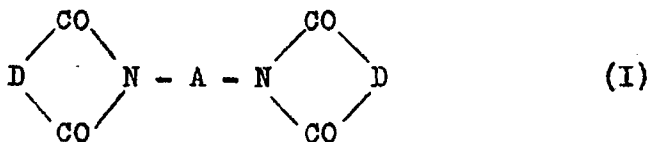
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Francia, con fechas y números siguientes: 19 de abril de 1974, nº 74 13693 y 13 de noviembre de 1974, nº 74 37431, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATERIALES MULTICELULARES TERMOESTABLES; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para preparar materiales multicelulares termoestables, a partir de una composición que comprende:

1.- un prepolímero obtenido a partir de:

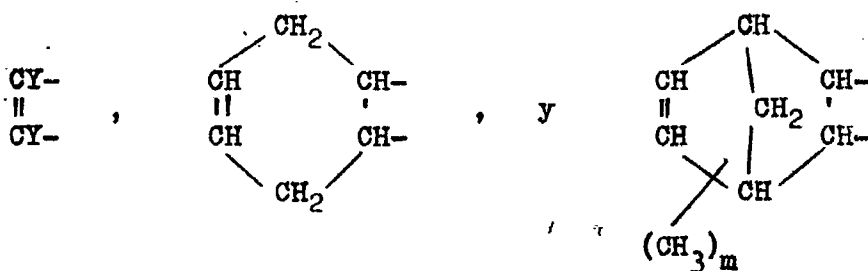
A) un compuesto con agrupamiento imida elegido del grupo constituido por

a) una bis-imida de fórmula:



5

en la que el símbolo D representa un radical divalente elegido del grupo constituido por los radicales de fórmula:



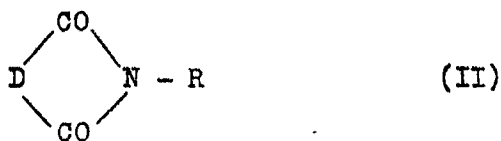
10

15

donde Y representa H, CH<sub>3</sub> ó Cl y m es igual a 0 ó 1; y el símbolo A representa un radical orgánico divalente que contenga de 2 a 30 átomos de carbono,

b) una mezcla que comprende una bis-imida de fórmula (I) y una mono-imida de fórmula:

20



25

en la que el símbolo D tiene el significado anteriormente indicado y el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico monovalente que contenga de 1 a 20 átomos de carbono y

B) un compuesto aminado elegido del grupo constituido por:

30

a) una o varias poliaminas que contengan de 2 a 5 grupos amino primarios o secundarios, siendo uno al menos de estos agru

pamientos primarios.

b) una mezcla que comprenda una o varias poliaminas tales como las definidas bajo a) y una o varias monoaminas primarias y/o secundarias y/o una o varias poliaminas secundarias.

5 2.- un agente porógeno

3.- un agente de celularización,

caracterizado porque comprende preparar, en un primer tiempo, granulados de prepolímero cuyo grado de expansión sea como máximo del 90 %, y a continuación, tras haber colocado estos granulados en un molde, provocar por calentamiento la expansión completa y el endurecimiento del polímero.

10 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un producto de reacción de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleína y de diamino-4,4' difenilmetano.

15 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente porógeno tiene una temperatura de descomposición superior, en al menos 20°C, al punto de reblandecimiento del prepolímero utilizado.

20 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente de celularización es un agente tensio-activo catiónico, no iónico o aniónico.

25 5<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar materiales multicelulares termoestables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 AGO. 1975

RHONE-POULENC INDUSTRIES

I. GOMEZ ACEGO Y MORET  
E. J. Fumadó J. Suarez Diaz

*Isis Suarez*