

Int. Cl. C.08G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS RETICULADOS INSOLUBLES E INFUSIBLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

433026

5. Este invento se refiere a nuevas mezclas termoendurecibles estables en el almacenamiento, a base de poliimidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados y ésteres y/o amidas de ácido beta-aminocrotónico, así como a un procedimiento para preparar materias de moldeo a partir de estas mezclas endurecibles.

10. Por la patente francesa 1.555.564 se sabe que las bis-maleinimidas se pueden convertir con diaminas diprimarias en materias de moldeo insolubles e infusibles, para lo cual las diaminas empleadas no han de contener otros grupos funcionales que puedan incurrir en reacciones



secundarias. Pero los productos que se obtienen de estas mezclas adolecen del inconveniente de no presentar una estabilidad de la forma en caliente muy elevada y además se necesitan para su preparación tiempos prolongados de endurecimiento.

5.

En el "Journal of Polymer Science" (Polymer Chemistry Edition), vol. 11, 1185 (1970), se explica con más detalle la reacción de poliadición revelada en la patente francesa 1.555.564. Según los resultados de las investigaciones, se basa en la adición de un grupo NH_2 con carácter amínico al enlace doble de $\text{C}=\text{C}$ de la maleinimida, con formación de un grupo de asparaginimida cíclico.

10.

Ahora se ha descubierto que las polimidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados (como, por ejemplo, la bis-maleinimida) y compuestos que contengan un radical beta-aminocrotonílico N-substituido o N-insubstituido reaccionan rápidamente entre sí y pueden ser endurecidos para formar materias de moldeo que presentan propiedades mecánicas valiosas.

20.

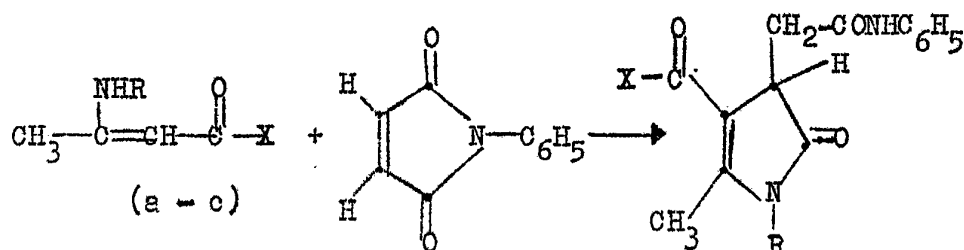
Los ésteres y/o las amidas de ácido beta-amino-crotonico que se han de emplear según este invento no son aminas en el sentido real. Poseen ciertamente grupos NH_2 o NHR (R = sustituyente; por ejemplo, alquilo), pero éstos constituyen junto con el enlace doble de $\text{C}=\text{C}$ y el grupo de éster o amida un sistema conjugado y adquieren por ello un carácter reactivo como los grupos NH_2 o NHR en las ureas o los uretanos. Por consiguiente, los ésteres y las amidas de ácido beta-aminocrotonico que han de em-

25.

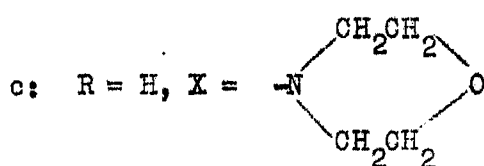


plearse según este invento deben considerarse como ureas y uretanos vinílogos y no como aminas en el sentido clásico.

5. Ensayo modelos han revelado además que en el caso en cuestión la reacción de poliadicción no se basa en la adición ya conocida de un grupo NH_2 o NHR al enlace doble de $\text{C}=\text{C}$ de poliimidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados, sino en la formación de derivados de pirrolinona, como demuestra el esquema reaccional siguiente:
- 10.



15. a: $\text{R} = \text{H}, \text{X} = -\text{OCH}_3$
 b: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{X} = -\text{OCH}_3$



20. La gran rapidez con que se desarrolla la nueva reacción de poliadicción es ventajosa para muchas aplicaciones técnicas. Gracias a la reacción rápida, el tiempo de utilización de los moldes (por ejemplo, en la elaboración de masas de prensa para formar cuerpos moldeados o en la preparación de cuerpos de espuma) es
25. muy breve. Así, los productos fabricados según la patente



francesa 1.555.564 necesitan un endurecimiento de 15 a 20 horas a 200-230° C, tiempos de endurecimiento prolongados que a lo sumo pueden abreviarse mediante el empleo de presión. En cambio, las nuevas mezclas endurecibles

5. sólo requieren un tiempo de permanencia en molde de pocos minutos.

Sorprendentemente se ha descubierto además que estos breves tiempos de permanencia en molde se mantiene si las mezclas endurecibles constituidas por

10. poliimidias y derivados de beta-aminocrotonilo se modifican con poliaminas, por lo que las mezclas endurecibles pueden contener poliaminas como modificantes, si se quiere.

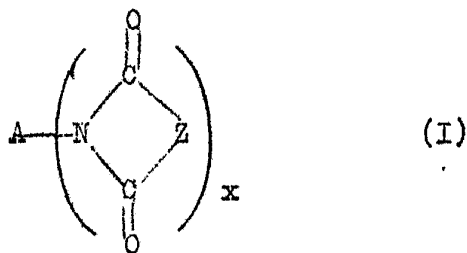
Cierto es que las mezclas descritas en la DT-OS 2.350.496, constituidas, por poliimidias de ácidos

15. dicarboxílicos insaturados, poliaminas y azometinas, requieren también tiempos de permanencia en moldeo más breves que los de las mezclas reveladas en la patente francesa 1.555.564; pero en ciertas aplicaciones, por ejemplo como masas de prensa, presentan dificultades,

20. por lo que únicamente se las puede emplear con ventaja en forma de prepolímeros.

Objeto del invento aquí expuesto son por lo tanto mezclas termoendurecibles, estables en el almacenamiento, que se caracterizan por contener:

25. a) poli-imidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados, de la fórmula general I



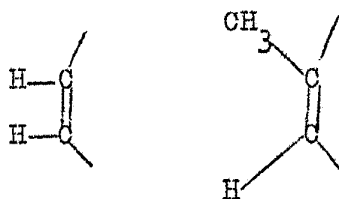
5.

en la que

A significa un radical orgánico x-valente con 2 a lo menos y 30 a lo sumo átomos de carbono,

10.

Z representa un radical de las fórmulas



y

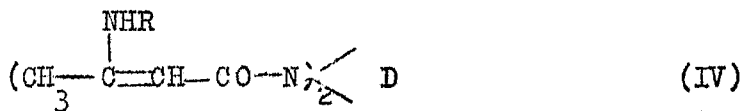
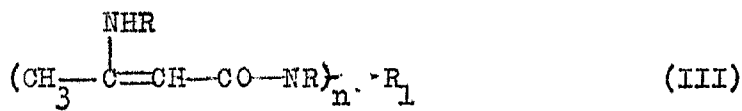
15.

x significa el número 2 ó 3;

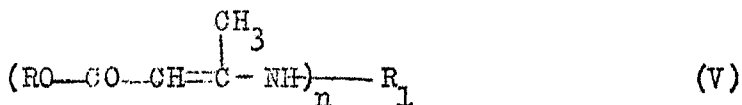
b) derivados de ácido beta-aminocrotónico de las fórmulas II a VIII

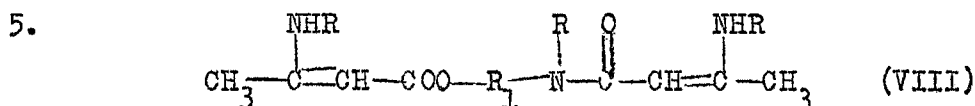
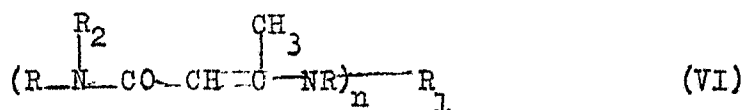


20.



25.





donde

- R y R₂, independientemente uno de otro, denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 9 átomos de carbono,
10. R₁ significa un radical de hidrocarburo n-valente, lineal, ramificado o cíclico, con 2 a 20 átomos de carbono, o bien un anillo heterocíclico con átomos de N, O o S,
15. D junto con los dos átomos de nitrógeno significa un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal con 3 a 8 átomos de carbono,
20. X representa un átomo de oxígeno o el grupo -NH,
25. E significa un radical lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico, con 3 a 6 átomos de carbono y con una agrupación apta para reacciones poliméricas



y

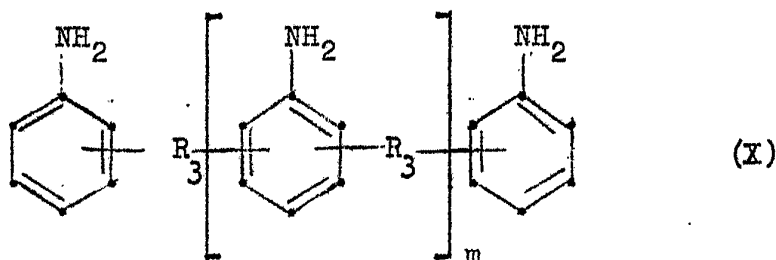
n representa un número entero por valor de 2 a 4;

y eventualmente

5. c) poliaminas de la fórmula IX o X



10.



donde en la fórmula IX el radical

G significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono

15.

e

Y representa un número entero por valor de 2 a 4

mientras en la fórmula X los radicales

20.

R₃ significan cada uno un radical de hidro carbono divalente (obtenido por desdoblamiento del átomo de oxígeno) de un aldehído o una cetona con 1 a 8 átomos de carbono

y

m representa un número por valor de 0,1 a 2.

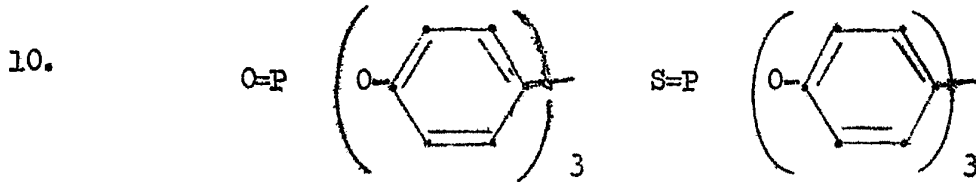
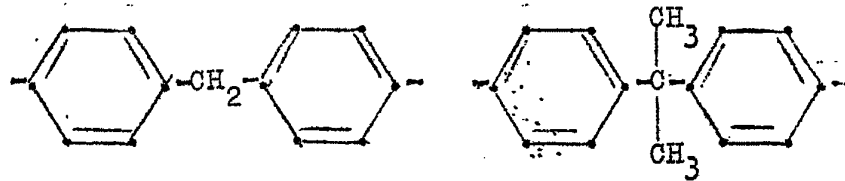
25.

De preferencia, las mezclas de este invento contienen;

a) poli-imidas de la fórmula I en las que A significa



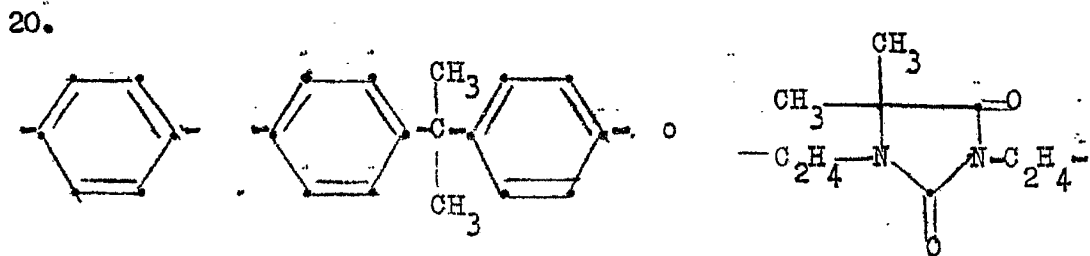
un radical de las fórmulas



y $\frac{1}{2}$ significa el radical vinilénico;

b) ésteres de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula

15. II en que n significa el número 2, R significa un átomo de hidrógeno y R_1 significa un radical alquilénico (eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno etéreo) con 2 a 10 átomos de carbono o bien un radical de las fórmulas



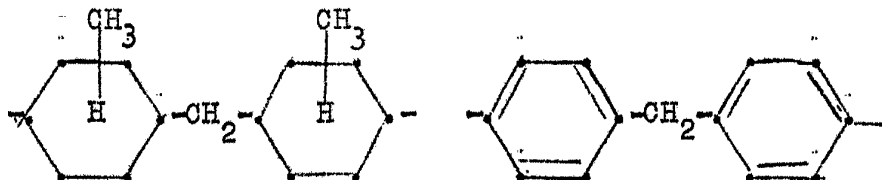
amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula

25. III en que n significa el número 2, R significa un



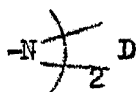
átomo de hidrógeno y R_1 significa un radical alquilénico (eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno etéreo) con 2 a 10 átomos de carbono o bien un radical de las fórmulas

5.



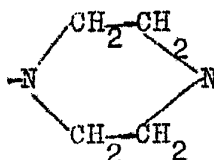
amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula IV en que R significa un átomo de hidrógeno y la agrupación

10.



representa el radical de la fórmula

15.



ésteres de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula V en que n significa el número 2 y R significa el grupo metílico o fenílico, mientras que R_1 tiene el mismo significado que antes en las amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III,

20.

amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VI en que n significa el número 2, R significa un átomo de hidrógeno, R_2 significa el grupo fenílico o un grupo alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono y R_1 tiene el mismo significado que antes

25.



5. en las amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III, ésteres de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VII en que R significa un átomo de hidrógeno y E significa el radical alílico o un radical de la fórmula



10. esteramidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VIII en que R significa un átomo de hidrógeno y R₁ significa un radical fenílico o bien un radical alquilénico con 2 a 10 átomos de carbono y eventualmente

15. c) poliaminas diprimarias o triprimarias de la fórmula IX en que G significa un radical orgánico con 2 a 40 átomos de carbono.

En una modalidad especial de realización, las mezclas según este invento se componen de:

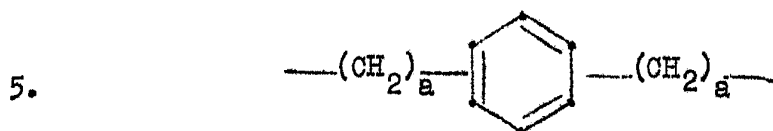
20. a) poli-imidas de la fórmula I y
b) derivados de ácido beta-aminocrotónico de las fórmulas II a V.

25. Las poli-imidas de la fórmula I constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse utilizando los métodos descritos en la patente norteamericana 3.010.290 y la patente británica 1.137.592, mediante reacción de las diaminas correspondientes con los anhídridos dicarboxílicos insaturados en un disolvente polar y en presencia de un catalizador.

El símbolo A en la fórmula I puede significar



un radical alquilénico, lineal o ramificado, con menos de 20 átomos de carbono, un radical fenilénico, un radical ciclohexilénico o un radical de la fórmula



en la que

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

10. El símbolo A puede comprender también varios radicales fenilénicos o ciclohexilénicos que estén enlazados directamente o por un enlace simple de valencia o un átomo o un grupo inerte, como, por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre o grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono, o por los grupos siguientes:

15. ---CO--- , $\text{---SO}_2\text{---}$, ---NR--- (R=alquilo), ---N=N--- , ---CONH--- , ---COO--- , ---CONH-A-NHCO--- , O=P(O---)_3 y S=P(O---)_3 .

Además, los diversos radicales fenilénicos o ciclohexilénicos pueden estar substituídos por grupos de metilo.

20. Como ejemplos especiales de las poli-imidas de la fórmula I cabe señalar:

la N,N'-etilen-bis-maleinimida

la N,N'-hexametilen-bis-maleinimida

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

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

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

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



mida

- la N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-difenilsulfon-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-d ciclohexilmetan-bis-maleinimida
- 5. la N,N'-alfa, alfa'-4,4'-dimetilenciclohexan-bis-maleinimida
- la N,N'-m-xililen-bis-maleinimida
- la N,N'-p-xililen-bis-maleinimida
- la N,N'-4,4'-difenilciclohexan-bis-maleinimida
- 10. la N,N'-m-fenilen-bis-citraconimida
- la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-citraconimida
- la N,N'-4,4'-2,2-difenilpropan-bis-maleinimida
- la N,N',N''-trismaleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato y
- 15. la N,N',N''-trismaleinimida del tris-(4-aminofenil)-tiofosfato.

También se pueden emplear mezclas de dos o más de estas poli-imidas.

- 20. Los derivados de ácido beta-aminocrotónico de las fórmulas II a VIII pertenecen asimismo a una clase conocida de compuestos y pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos en "Liebig's Annalen", volumen 213, página 171, o en "Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft", volumen 20, página 274 (1887), haciendo reaccionar con amoníaco o con mono- o di-aminas los ésteres o las amidas correspondientes de ácido beta-cetocarboxílico.
- 25.

Como ejemplos de la fórmula II cabe señalar: el éster de ácido 1,2-etilenglicol-bis-(beta-aminocrotónico),



- el éster de ácido 1,4-butilenglicol-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido 1,6-hexametilenglicol-bis(beta-aminocrotónico),
5. el éster de ácido alfa-omega-dietilenglicol-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido alfa,omega-trietilenglicol-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido 1,4-ciclohexandiol-bis-(beta-aminocrotónico),
10. el éster de ácido hidroquinon-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propan-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido alfa,alfa'-dihidroxip-xililen-bis-(beta-aminocrotónico),
15. el éster de ácido bis-(beta-hidroxi-etil)-5,5-dimetilhidantoín-bis-(beta-aminocrotónico),
- el éster de ácido 1,2-etilenglicol-bis-(beta-metilaminocrotónico),
20. el éster de ácido 1,4-butilenglicol-bis-(beta-butilaminocrotónico),
- el éster de ácido 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propan-bis-(beta-anilincrotónico),
- el éster de ácido trimetilolpropan-tris-(beta-aminocrotónico) y
25. el éster de ácido pentaeritrito-tetra-(beta-aminocrotónico).

Como ejemplos de la fórmula III cabe mencionar:



- la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-etilendiamina,
la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-2,4,4-trimetilhexa-
metilendiamina,
5. la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-dodecametilendia-
mina,
la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-m-fenilendiamina,
el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diaminodife-
nilmetanol,
el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-3,3'-dicloro-4,4'-
10. -diaminodifenilmetano,
el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diamino-3,3'-
-dimetildiciclohexilmetano,
el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-1,4-diaminociclo-
hexano,
15. la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-p-xililendiamina,
la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-1,3-di-(gamma-
-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoína,
la N,N'-bis-(beta-metilaminocrotonil)-etilendiamina,
la N,N'-bis-(beta-anilincrotonil)-hexametilendia-
20. mina,
el N,N'-bis-(beta-butilaminocrotonil)-4,4'-diamino-
difenilmetano,
el N,N'-bis-(beta-butilaminocrotonil)-4,4'-diamino-
-diciclohexilmetano y
25. el N,N'-bis-(beta-ciclohexilaminocrotonil)-1,4-
-diaminociclohexano.

Como ejemplos de la fórmula IV cabe citar:

- la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-piperacina,
la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-tetrahidropirimidi-



na

y

la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-imidazolina.

Como ejemplos de la fórmula V merecen mención:

5. el éster metílico del ácido N,N'-etilen-bis-(beta-aminocrotónico),
el éster etílico del ácido N,N'-butilen-bis-(beta-aminocrotónico),
el éster metílico del ácido N,N'-(2,4,4-trimetil)-
10. -hexameten-bis-(beta-aminocrotónico),
el éster metílico de ácido N,N'-hexameten-bis-
-(beta-aminocrotónico),
el éster metílico del ácido N,N'-p-fenilen-bis-
-(beta-aminocrotónico),
15. el éster metílico del ácido N,N'-4,4'-difenilenme-
tan-bis-(beta-aminocrotónico),
el éster fenílico del ácido N,N'-m-xililen-bis-
-(beta-aminocrotónico),
el éster metílico del ácido N,N'-(di-gamma-propi-
20. lon)-5,5-dimetil-hidantoin-bis-(beta-aminocro-
tónico)

y

el éster etílico del ácido N,N'-4,4'-diciclohexil-
metan-bis-(beta-aminocrotónico).

25. Como ejemplos de la fórmula VI merecen mención:
la metilamida de ácido N,N'-etilen-bis-(beta-amino-
crotónico),
la n-butilamida de ácido N,N'-hexameten-bis-
-(beta-aminocrotónico),



- la n-butilamida de ácido N,N'-(2,4,4-trimetil)-
-hexametilen-bis-(beta-aminocrotónico),
la dietilamida de ácido N,N'-butilen-bis-(beta-ami-
nocrotónico),
5. la anilida de ácido N,N'-p-fenilen-bis-(beta-amino-
crotónico),
la metilanilida de ácido N,N'-4,4'-difenilmetan-
-bis-(beta-aminocrotónico),
la ciclohexilamida de ácido N,N'-4,4'-3,3'-dimetil-
-diciiclohexilmetan-bis-(beta-aminocrotónico) y
10. la morfolidada de ácido N,N'-(di-gamma-propilen)-
-5,5-dimetilhidantoin-bis-(beta-aminocrotóni-
co).

- Como ejemplos de la fórmula VIII cabe citar:
15. el éster alílico de ácido beta-aminocrotónico,
el éster tetrahidrofurfurílico de ácido beta-tetra-
hidrofurfurilaminocrotónico,
el éster tetrahidrofurfurílico de ácido beta-amino-
crotónico y

20. la alilamida de ácido beta-aminocrotónico.
- Como ejemplos de la fórmula VIII cabe citar:
- el éster de ácido N-(beta-aminocrotonil)-etanola-
mino-(beta-aminocrotónico),
el éster de ácido L-N-(beta-aminocrotonil)-propano-
lamino-3-(beta-aminocrotónico) y
25. el éster de ácido N-(beta-aminocrotonil)-p-amino-
fenol-(beta-aminocrotónico).

También pueden hacerse reaccionar mezclas de
dos o más de los derivados de ácido crotónico de las fór-



mulas II a VIII con las poli-imidas de la fórmula I.

Las poliaminas de las fórmulas IX y X son compuestos conocidos.

5. Cuando la poliamina de la fórmula IX es diprimaria, G tiene en la fórmula IX el mismo significado que A en la fórmula I y x significa 2.

Como ejemplos de diaminas de la fórmula IX cabe señalar:

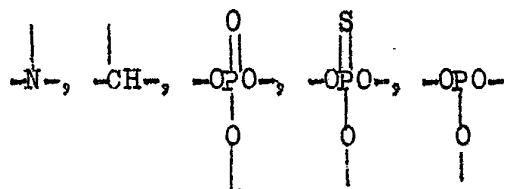
- 10. el 4,4'-diamino-diciclohexilmetano,
- el 1,4-diamino-ciclohexano,
- la m-fenilendiamina,
- la p-fenilendiamina,
- el 4,4'-diamino-difenilmetano,
- el bis-(4-aminofenil)-2,2-propano,
- 15. el éter 4,4'-diamino-difenílico,
- la 4,4'-diamino-difenilsulfona,
- la 1,5-diaminonaftalina,
- la m-xililendiamina,
- la p-xililendiamina,
- 20. la etilendiamina,
- la hexametilendiamina,
- la bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetil-hidantoína y
- el fosfato de 4,4'-diaminotrifénilo.

25. Se prefiere el empleo de la m-fenilendiamina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el éter 4,4'-diamino-difenílico, la hexametilendiamina, el fosfato de 4,4'-diaminotrifénilo o el titofofosfato de 4,4'-diaminotrifénilo.

De las poliaminas de la fórmula IX diferentes de las poliaminas diprimarias de la fórmula IX se emplean



- con preferencia las que presentan menos de 40 átomos de carbono y tienen 3 ó 4 grupos NH_2 por molécula. Los grupos NH_2 pueden estar substituidos en un anillo bencénico, naftalínico, piridínico o triacínico eventualmente substituido por grupos metílicos. También pueden estar substituidos en varios anillos bencénicos que se hallen unidos entre sí por un enlace simple de valencia, un átomo o un grupo inerte (que se han mencionado ya al tratar de las poliaminas diprimarias de la fórmula IX) o aún por uno de los grupos siguientes:



Como ejemplos de tales poliaminas merecen citarse:

15. el 1,2,4-triaminobenceno,
el 1,3,5-triaminobenceno,
el 2,4,6-triaminotolueno,
el 2,4,6-triamino-1,3,5-trimetilbenceno,
la 1,3,7-triaminonaftalina,
20. el 2,4,4'-triaminodifenilo,
la 3,4,6-triaminopiridina,
el éter 2,4,4'-triaminofenílico,
el 2,4,4'-triaminodifenilmetano,
la 2,4,4'-triaminodifenilsulfona,
25. la 2,4,4'-triaminobenzofenona,
el 2,4,4'-triamino-3-metil-difenilmetano,
la N,N,N-tri-(4-aminofenil)-amina,
el tri-(4-aminofenil)-metano,



- el fosfato de tri-(4-aminofenilo),
el fosfito de tri-(4-aminofenilo),
el tiofosfato de tri-(4-aminofenilo),
la 3,5,4'-triaminobenzenilida,
5. la melamina,
la 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona,
el 1,2,4,5-tetraaminobenceno,
la 2,3,6,7-tetraaminonaftalina,
la 3,3'-diaminobencidina,
10. el éter 3,3',4,4'-tetraaminofenilico,
el 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano,
la 3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona y
la 3,3-bis-(3,4'-diaminofenil)-piridina.

- Se prefiere el empleo del fosfato de tri-(4-aminofenilo), el fosfito de tri-(aminofenilo) y el tiofosfato de tri-(4-aminofenilo) o una mezcla de éstos.
- 15.

- Las poliaminas de la fórmula X son asimismo compuestos conocidos y pueden obtenerse según los procedimientos descritos en las patentes francesas 1.430.977 y 1.481.932, por reacción de aminas aromáticas primarias con aldehídos o cetonas.
- 20.

- En calidad de aldehídos o cetonas se emplean para ello, por ejemplo, el formaldehído, el acetaldehído, el benzaldehído, el enantaldehído, la acetona, la metil-etilcetona, la ciclohexanona y la acetofenona.
- 25.

También pueden hacerse reaccionar mezclas de dos o más poliaminas de las fórmulas IX y X con las poli-imidas de la fórmula I y los derivados de ácido crotonico de las fórmulas II a VIII.



La poli-imida de la fórmula I solamente puede ser convertida con los derivados de ácido beta-aminocrotonónico de las fórmulas II a VIII en una materia macromolecular. Si la reacción se efectúa eventualmente en presencia de una poliamina de las fórmulas IX o X, la mezcla de derivado de ácido beta-aminocrotonónico y poliamina contiene a lo sumo 90 %, de preferencia de 1 a 50 % y especialmente de 20 a 50 % de equivalentes de grupos amínicos respecto a la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y grupos amínicos primarios.

La relación de mezcla entre las poli-imidas de la fórmula I los derivados de ácido beta-aminocrotonónico de las fórmulas II a VIII y las poliaminas, eventualmente presentes, de las fórmulas IX y X puede variar en amplia escala. La relación se elige tal que el número de equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos o respectivamente la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y grupos amínicos primarios sea a lo sumo igual al número de equivalentes de grupos imídicos. De preferencia se halla en la mezcla endurecible un exceso equivalente de grupos imídicos, respecto a los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos o respectivamente la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y los equivalentes de grupos amínicos primarios. En la mezcla endurecible puede hallarse un exceso de una a cuatro veces de equivalentes de grupos imídicos.

El endurecimiento de las mezclas de este invento se realiza por calentamiento de las mezclas a temperaturas entre 50 y 280° C, y preferentemente entre 150 y 250°



C, con lo cual se transforman, sin desprendimiento de productos de reacción volátiles, en productos reticulados, insolubles e infusibles.

5. Para más de un empleo técnico es ventajosa la adición de un catalizador del endurecimiento. Añadiendo, por ejemplo, una pequeña cantidad de un peróxido orgánico p una persal orgánica se consigue más rápidamente el estado duro. Para ello son apropiados compuestos como el peróxido de dibutilo terciario, el peróxido de dilaurilo, 10. el peróxido de tercibutilcumilo o el perbenzoato de butilo terciario, en concentración de 0,01 a 5 %, y preferentemente de 0,25 a 0,5 %, respecto al peso total de la mezcla endurecible. Pero también pueden incluirse otros aceleradores del endurecimiento o aditivos no peroxídicos que 15. influyan favorablemente en el endurecimiento.

- Igualmente es posible preparar primeramente a partir de las mezclas de este invento un prepolímero, calentando temporalmente a 50 - 140° C los materiales de partida mezclados homogéneamente, eventualmente molidos 20. con finura, de modo que se origine un producto todavía deformable térmicamente, en parte soluble. Este producto debe eventualmente volverse a moler formando un polvo elaborable. La prepolimerización puede efectuarse también por calentamiento de una solución o suspensión de los materiales de partida. Para ello entran en cuenta substancias que no reaccionen con los materiales de partida y 25. que en el caso de que se desee los disuelvan suficientemente. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetilformamida, la tetrametilurea, el sulfóxido de dimetilo,



la N-metilpirrolidona, el dicloroetileno, el tetracloroetileno, el tetracloroetano, el tetrabromoetano, el clorobenceno, el diclorobenceno, el bromobenceno, la ciclohexanona, el dioxano o los hidrocarburos aromáticos alquilados.

5.

Es además posible preparar primeramente un prepolímero a base de imida y amina o imida y derivado de ácido beta-aminocrotónico calentando temporalmente a 50 - 140° C los materiales de partida mezclados homogéneamente, para que se origine un producto suficientemente soluble, todavía fusible, que más tarde se puede elaborar con el tercer componente de reacción que todavía falta, para formar una mezcla reaccional homogénea o una solución reaccional homogénea, que se deja endurecer.

10.

15.

Las mezclas endurecibles conformes a este invento hallan aplicación sobre todo en los sectores de la protección de superficies, de la electrotecnia, de los procesos de laminación y de la arquitectura. En la formulación apropiada a cada finalidad especial de uso, en estado sin relleno o con relleno y eventualmente en forma de soluciones o dispersiones, pueden emplearse como lacas, masas de prensa, polvos de sinterización, resinas de inmersión, resinas de colada, formulaciones para fundición inyectada, resinas de impregnación, adhesivos y resinas de laminación.

20.

25.

Objeto del invento es pues también un procedimiento para la preparación de productos sintéticos reticulados, insolubles e infusibles, caracterizado por



5. hacerse reaccionar entre sí a temperaturas entre 50 y 280° C, y preferentemente entre 150 y 250° C, poli-imidas de ciertos ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula I con derivados de ácido beta-aminocrotónico de las fórmulas II a VIII y eventualmente poliaminas de las fórmulas IX y X, así como eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento.

10. La preparación según este invento de los productos reticulados infusibles se efectúa normalmente con formación simultánea en cuerpos moldeados, estructuras planas, laminados, adherencias o espumas. Para ello pueden añadirse a las masas endurecibles los suplementos que son usuales en la tecnología de los materiales sintéticos endurecibles, como materias de relleno, ablandadores o plastificantes, pigmentos, colorantes, desmoldeadores, propulsores, sustancias ignífugas, etc. En calidad de materias de relleno pueden emplearse, por ejemplo, las fibras de vidrio, la mica, el cuarzo en polvo, el caolín, el dióxido de silicio coloidal o metal en polvo;

15. como desmoldeador puede servir, por ejemplo, el estearato de calcio; y como propulsores pueden utilizarse, por ejemplo, amidas de ácido azodicarboxílico, el alfa, alfa'-azoisobutironitrilo o sulfonhídricas orgánicas. El propulsor se incluye, según el tipo, en cantidades de 0,5 a

20. 15 % en peso respecto al total de la mezcla. Dado que la reacción de endurecimiento se desarrolla con gran rapidez, en ocasiones es necesario añadir "kickers" (sales metálicas) a la mezcla.

25.

El moldeo puede realizarse por calentamiento



breve y rápido, preferentemente a 170 - 250^o C, con presión de 1 a 200 kp/cm². Los cuerpos moldeados que así se originan tienen ya firmeza mecánica suficiente, por lo que se los puede acabar de endurecer fuera de la prensa, en un

5. horno a 200 - 280^o C.

Si de las mezclas endurecibles se prepara primeramente un prepolímero, éste, molido en polvo fino, puede emplearse por el método de sinterización en turbulencia como protector de superficies.

10. Una solución o suspensión del prepolímero en un disolvente idóneo puede servir para la preparación de laminados, si se impregnan con las soluciones o suspensiones estructuras planas porosas, como tejidos, esteras de fibra o vellones de fibra, en particular esteras de fibra
15. de vidrio o tejidos de fibra de vidrio, y se excluye el disolvente por una operación de secamiento. El endurecimiento ulterior se efectúa en una prensa, preferentemente a 170 - 250^o C y 5 - 200 kp/cm² de presión. También es posible preendurecer solamente los laminados en la prensa y
20. luego secar en una estufa a 200 - 280^o C los productos así obtenidos, hasta que se alcancen las propiedades óptimas de uso.

Ejemplo 1

25. En un molino de bolas se mezclaron intensamente durante dos horas 309 g (0,815 moles) de N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida (que en lo que sigue se designa abreviadamente como "bis-imida I"), 91 g (0,355 moles) de éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotónico), 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vi-



5. drío molidas finamente. De esta mezcla endurecible se prepararon probetas (que medían 120 x 15 x 10 mm) para determinar las propiedades mecánicas. La temperatura de la herramienta fue de 180° C, la fuerza de compresión de 500 kp/cm² y el tiempo de prensamiento de 8 minutos. Para determinar las propiedades eléctricas se prensaron placas que medían 140 x 140 x 2 mm, y para ellas el tiempo de prensamiento fue de 3 minutos únicamente. Después de esta operación de prensa las probetas aparecieron duras y estables en la forma, por lo que se las pudo desmoldear. A continuación se las endureció aún a 180° C durante 4 horas y a 200° C durante 2 horas. Los datos del ensayo de las probetas así obtenidas se exponen en la Tabla 1.
- 10.

Ejemplo 2

15. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 296 g (0,83 moles) de "bis-imida I", 104 g (0,33 moles) de éster alfa,omega-trietilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotonico) 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas finamente, se prensó la mezcla, se la endureció y se la ensayó. Los datos del ensayo de las probetas así obtenidas figuran en la Tabla 1.
- 20.

Ejemplo 3

25. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 304 g (0,85 moles) de "bis-imida I", 96 g (0,34 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-hexametildiamina, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas finamente, se prensó la mezcla, se la endureció y se la sometió a ensayo. Los datos de ensayo de las probetas así obtenidas están expuestos en la Tabla 1.



Ejemplo 4

5. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 299 g (0,84 moles) de "bis-imida I", 101 g (0,34 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-p-xililendiamina, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas finamente y luego se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo de las probetas así obtenidas están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 5

10. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 313 g (0,875 moles) de "bis-imida I", 87 g (0,345 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-piperacina, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas finamente y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo de las probetas así obtenidas están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 6

20. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 292 g (0,83 moles) de "bis-imida I", 104 g (0,33 moles) de éster metílico de ácido N,N'-hexametilen-bis-(beta-aminocrotónico), 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas finamente y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo de las probetas obtenidas están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 7

25. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 278 g (0,775 moles) de "bis-imida I" 122 g (0,31 moles) de éster metílico de ácido N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-(beta-aminocrotónico), 10 g de estearato de zinc y 590



g de fibras de vidrio molidas finamente y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo de los cuerpos de moldeo así obtenidos se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 8

5. Se mezclaron intensamente en un molino de bolas, durante 2 horas, 269 g (0,75 moles) de "bis-imida I", 77 g (0,30 moles) de éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-aminocrotónico, 59 g (0,30 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas y se prensó la mezcla como en el Ejemplo 1. A continuación se acabaron de endurecer las probetas a 180° C durante 4 horas y a 200° C durante 4 horas. Los datos del ensayo de los cuerpos de moldeo así obtenidos están expuestos en la Tabla 1.
- 10.

Ejemplo 9

15. Se mezclaron como en el Ejemplo 8 253 g (0,71 moles) de "bis-imida I", 89 g (0,285 moles) de éster metílico de ácido N,N'-hexameten-bis-(beta-aminocrotónico), 56 g (0,282 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 10 g de estearato de zinc y 590 g de cuarzo en polvo y se prensó endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo están expuestos en la Tabla 1.
- 20.

Ejemplo 10

25. Procediendo como en el Ejemplo 8 se mezclaron 263 g (0,735 moles) de "bis-imida I", 82,5 g (0,292 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-hexametildiamina, 58 g (0,293 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 10 g de estearato de zinc y 590 g de caolín ("Bolus alba") y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del



ensayo están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 11

5. Procediendo como en el Ejemplo 8 se mezclaron 215 g (0,60 moles) de "bis-imida I", 115 g (0,242 moles) de N,N'-bis-(beta-butilaminocrotonil)-4,4'-diaminodifenilmetano, 47,5 g (0,24 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 9,4 g de estearato de zinc, 277 g de fibras de vidrio molidas y 277 g de cuarzo en polvo y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 12

15. Procediendo como en el Ejemplo 8 se mezclaron 242 g (0,675 moles) de "bis-imida I", 99 g (0,269 moles) de éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-butilamino-crotónico), 53,5 g (0,27 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 9,8 g de estearato de zinc, 291 g de fibras de vidrio molidas y 291 g de caolín ("Bolus alba") y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 13

20. Procediendo como en el Ejemplo 8: se mezclaron 242 g (0,675 moles) de "bis-imida I", 109 g (0,27 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano, 53,5 g (0,27 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 10,1 g de estearato de zinc y 597 g de fibras de vidrio molidas y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 14



Procediendo como en el Ejemplo 8 se mezclaron 269 g (0,75 moles) de "bis-imida I", 75,5 g (0,3 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-piperacina, 59,5 g (0,3 moles) de 4,4'-diaminodifenilmetano, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas y se prensó, endureció y ensayó la mezcla. Los datos del ensayo se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo Propiedades | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|------|------|------|------|------|
| Resistencia a la flexión según VSM ^(*) 77103 (kg/mm ²) | 6,90 | 6,45 | 6,06 | 5,44 | 4,45 |
| Resistencia a la flexión por impacto según VSM 77105 (Cmkg/cm ²) | 3,0 | 3,5 | 4,66 | 3,52 | 2,4 |
| Estabilidad de la forma en caliente según Martens (2 C) DIN ^(**) 53 458 | 206 | 221 | 178 | 194 | 208 |
| Absorción de agua después de 1 día de almacenamiento en agua a 23° C (%) | 0,19 | 0,19 | 0,36 | 0,55 | 0,32 |
| Absorción de agua después de 30 minutos de almacenamiento en agua hirviente (%) | 0,28 | 0,51 | 0,41 | 0,62 | 0,44 |
| Factor de pérdida dieléctrica tg x 10 ² a 50 Hz | 0,50 | | 0,49 | 0,40 | 0,40 |
| Constante de dielectricidad R a 50 Hz | 5,2 | | 4,9 | 5,1 | 5,2 |



Ejemplo 15

- Se mezclaron intensamente 7,75 g de "bis-imida I", 2,25 g de éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotónico), 1,5 g de azo-isobutironitrilo y 0,2 g de un estabilizador de la espuma a base de siliconas, obtenible en el comercio con el nombre de "Rhodorsil Si 3193" (Rhône Poulenc) y se coló la mezcla en un molde que medía 64 x 35 x 14 mm. El molde, cerrado, se calentó durante una hora a 180° C. Se originó así un cuerpo de espuma finamente poroso, que presentaba una temperatura de transición a vidrio de 202° C.

Ejemplo 16

- Se mezclaron bien 35,8 g de "bis-imida I", 11,3 g de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-hexametilendiamina, 2,0 g de azo-isobutironitrilo y 0,2 g de un estabilizador de la espuma a base de siliconas, obtenible en el comercio con el nombre de Rhodorsil Si 3193" (Rhône Poulenc). Procediendo como en el Ejemplo 15, 13 g de esta mezcla se convirtieron en un cuerpo de espuma finamente poroso y de superficie cerrada.

Ejemplo 17

- Se mezclaron bien 35,8 g de "bis-imida I", 10,3 g de éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotónico), 1,5 g de azo-isobutironitrilo, 2,0 g de azo-dicarbonamida y 0,2 g de un estabilizador de la espuma a base de siliconas, obtenible en el comercio con el nombre de "Rhodorsil Si 3193" (Rhône Poulenc). Procediendo como en el Ejemplo 15, 14 g de esta mezcla se convirtieron en un cuerpo de espuma de poros finos. El cuerpo de



espuma obtenido tenía una temperatura de transición a vidrio de 227° C.

Ejemplo 18

5. Procediendo como en el Ejemplo 1, se mezclaron 278 g (0,777 moles) de "bis-imida I", 84,2 g (0,231 moles) de N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diaminodifenilmetano, 37,4 g de una mezcla líquida constituida por 4,4'-metilendiamina, 3-etil-4,4'-metilendianilina y 3,3'-di-
10. etil-4,4'-metilendianilina, 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas, se prensó la mezcla y se la endureció durante 4 horas a 100° C y durante 4 horas a 200° C. Los datos del ensayo de los cuerpos de moldeo así obtenidos se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 19

15. Se mezclaron bien 322 g (0,9 moles) de "bis-imida I", 113 g (0,36 moles) de éster alfa-omega-tri-etilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotonico) y 65 g de una poliamina con 119 de peso de equivalentes amínicos, hecha de anilina y formaldehído, 400 g de esta mezcla se
20. combinaron con 10 g de estearato de zinc y 590 g de fibras de vidrio molidas, se prensó la mezcla y se la endureció como en el Ejemplo 18. Los datos del ensayo de los cuerpos de moldeo obtenidos están expuestos en la Tabla 1.

Ejemplo 20

25. Se mezclaron intenseamente 17,9 g (0,05 moles) de "bis-imida I" y 7,9 g de éster 1,12-dodecandiólico de ácido bis-(beta-metilamino-crotonílico) y 3,0 g de esta mezcla se depositaron en un molde cilíndrico de metal



- con 5,0 cm de diámetro, calentado a 210° C. En este molde se sometió la mezcla durante 15 minutos a presión de 300 kg/cm², con lo cual se convirtió en un cuerpo moldeado duro y transparente. Se calentó este a continuación a
5. 180° C durante 4 horas todavía y luego se midieron en él el factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \delta$ y la constante relativa de dielectricidad ϵ_{rel} . Los datos de las mediciones están expuestos en la Tabla 2.

Ejemplo 21

10. Se mezclaron intensamente 25,0 g (0,07 moles) de "bis-imida I" y 13,4 g (0,028 moles) de N,N'-bis-(beta-n-nonilamino-crotonil)-dodecametilendiamina y 3,0 g de esta mezcla se convirtieron de la misma manera que en el Ejemplo 20 en un cuerpo de moldeo endurecido. Los datos del ensayo dieléctrico de este cuerpo están expuestos en
15. la Tabla 2.

Ejemplo 22

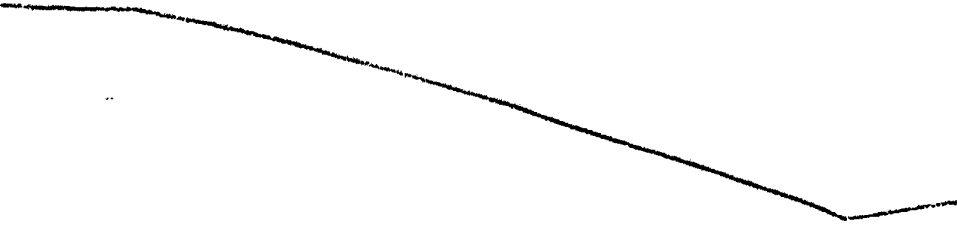
20. Se mezclaron intensamente 17,9 g (0,05 moles) de "bis-imida I", 9,1 g (0,0147 moles) de N,N'-bis-(beta-metilamino-crotonil)-dodecametilendiamina, 0,1 g de estearato de zinc y 27 g de fibras de vidrio molidas y 4,0 g de esta mezcla se convirtieron de la misma manera que en el Ejemplo 20 en un cuerpo de moldeo endurecido. Los datos del ensayo dieléctrico de este cuerpo están expuestos en
25. la Tabla 2.
- 



Tabla 2

| | Ejemplo | | |
|--|---------|------|------|
| | 20 | 21 | 22 |
| 5. Factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \times 10^2$ (50 Hz; 23° C; según DIN ^{*)} 53 483) | 0,42 | 0,60 | 0,50 |
| Constante de dielectricidad rel. (50 Hz; 23° C; según DIN 53 483) | 3,6 | 3,5 | 4,4 |

^{*)}
DIN = Deutsche Industrie-Norm

10.

Ejemplo 23

Se mezclaron bien 16,1 g (0,045 moles) de "bis-imida I", 2,97 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (0,015 moles) y 4,26 g (0,03 moles) de éster alílico de ácido beta-aminocrotónico. La mezcla, al principio pastosa, se convirtió en el curso de 1 a 2 horas en un producto termoplástico sólido, que fue pulverizado. 4,0 g de este polvo se endurecieron durante 30 minutos en el molde mencionado en el Ejemplo 20, a 175° C y con presión de 300 kg/cm². Se originó así un cuerpo de moldeo duro a dicha temperatura y de transparencia nítida.

15.

20.

Ejemplo 24

Se mezclaron intensamente 1,35 g (0,0038 moles) de "bis-imida I", 9,45 g (0,024 moles) de N,N'-4,4'-3-etil-difenilmetan-bis-maleinimida, 8,50 g (0,021 moles) de N,N'-4,4'-3,3'-dietildifenilmetan-bis-maleinimida y 8,7 g de anilida de ácido N,N'-1,6-hexametilen-bis-(beta-ami-

25.



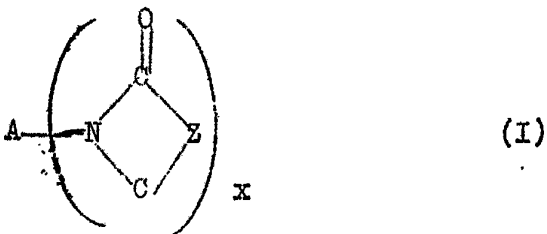
nocrotónico) y 3,0 g de esta mezcla se convirtieron como en el Ejemplo 20 en un cuerpo de moldeo duro a dicha temperatura.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 9050/74 del 2 de Julio de 1974.

10. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros reticulados insolubles e infusibles, caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas entre 50 y 280° C, y eventualmente en presencia de un catalizador del endurecimiento:

15. a) poli-imidas de ciertos ácidos dicarboxílicos insaturados, de la fórmula general I

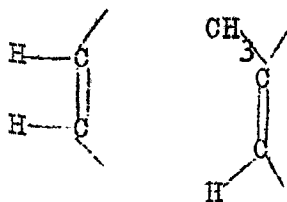


20. en la que

A significa un radical orgánico x-valente con 2 a lo menos y 30 a lo sumo átomos de carbono,

Z representa un radical de las fórmulas

25.





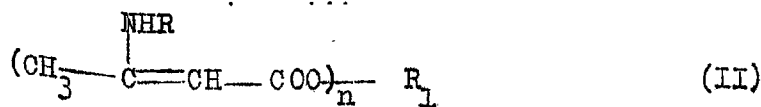
y

x significa el número 2 ó 3;

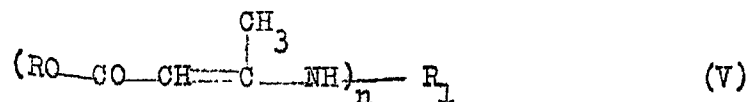
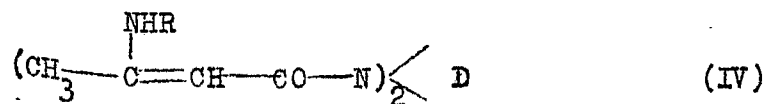
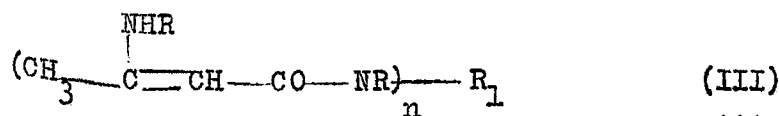
con

b) derivados de ácido beta-aminocrotónico de las fórmulas II a VIII

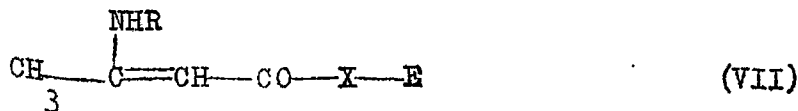
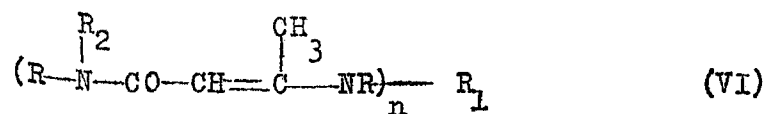
5.



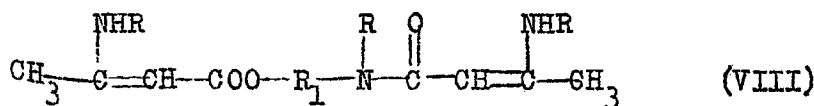
10.



15.



20.



donde

R y R₂, independientemente uno de otro, denotan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarbano lineal, ramificado o cíclico, con 1 a 9 átomos de carbono,

25.

R₁ significa un radical de hidrocarbano





n-valente, lineal, ramificado o cíclico, con 2 a 20 átomos de carbono, o bien un anillo heterocíclico con átomos de N, O o S,

5. D junto con los dos átomos de nitrógeno significa un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal con 3 a 8 átomos de carbono,

10. X representa un átomo de oxígeno o el grupo -NH,

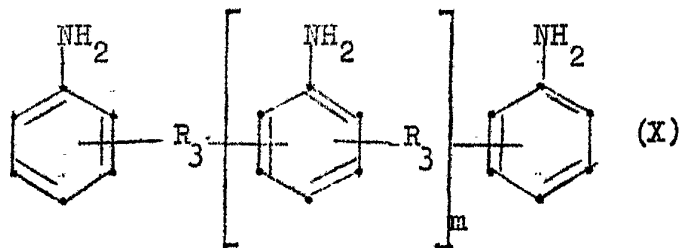
E significa un radical lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico con 3 a 6 átomos de carbono y con una agrupación apta para reacciones poliméricas

15. Y
n representa un número entero por valor de 2 a 4;

y eventualmente, con

c) poliaminas de la fórmula IX o X

20. $G-(NH_2)_y$ (IX)



25. donde en la fórmula IX el radical

G significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono





e

y representa un número entero por valor de 2 a 4,

mientras en la fórmula X los radicales

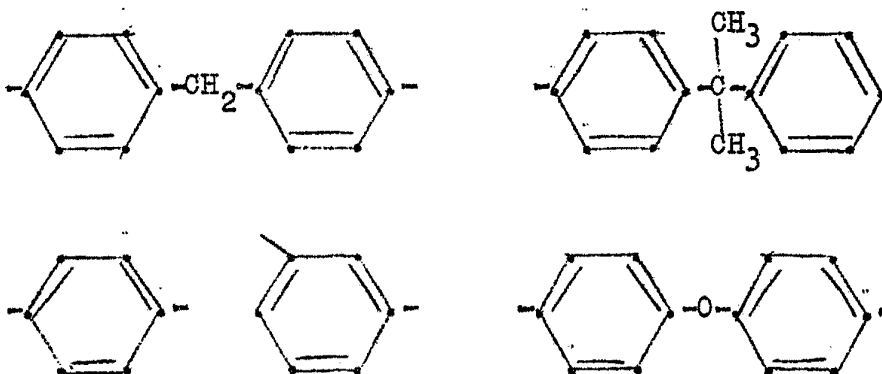
5. R_3 significan cada uno un radical de hidrocarburo divalente (obtenido por desdoblamiento del átomo de oxígeno) de un aldehído o una cetona con 1 a 8 átomos de carbono

y

m representa un número por valor de 0,1 a 2.

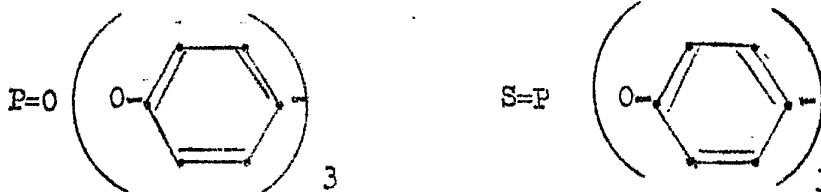
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una variante de su realización por emplearse mezclas de composiciones reactivas constituidas por a) poli-imidas de la fórmula I en las que A significa un radical de las fórmulas

15.



20.

$(CH_2)_p$ p= 2-8,



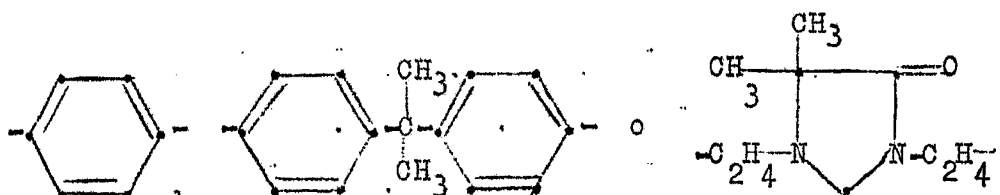
y Z significa el radical vinilénico;



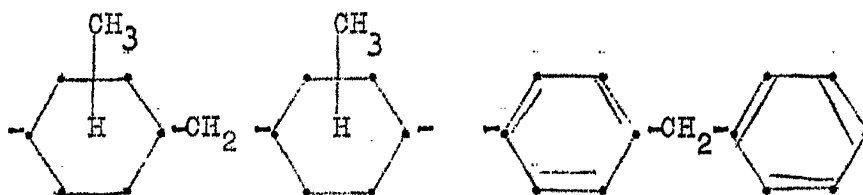


con

- b) ésteres de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula II en que n significa el número 2, R significa un átomo de hidrógeno y R_1 significa un radical alquilónico (eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno etéreo) con 2 a 10 átomos de carbono o bien un radical de las fórmulas



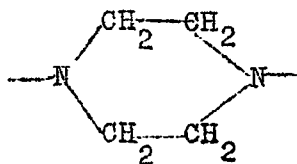
10. amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III en que n significa el número 2, R significa un átomo de hidrógeno y R_1 significa un radical alquilónico (eventualmente interrumpido por átomos de oxígeno etéreo) con 2 a 10 átomos de carbono o bien un radical de las fórmulas



20. amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula IV en que R significa un átomo de hidrógeno y la agrupación



representa el radical de la fórmula



5. ésteres de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula V en que n significa el número 2 y R significa el grupo metílico o fenílico, mientras que R_1 tiene el mismo significado que se le asignó antes en las amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III,
10. amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VI en que n significa el número 2, R significa un átomo de hidrógeno, R_2 significa el grupo fenílico o un grupo alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono y R_1 tiene el mismo significado que antes en las amidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III,
15. ésteres de ácido beta-amino-crotónico de la fórmula VII en que R significa un átomo de hidrógeno y E significa el radical alílico ó un radical de la fórmula
- 20.



25. esteramidas de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VIII en que R significa un átomo de hidrógeno y R_1 significa un radical fenilénico o bien un radical alquilénico con 2 a 10 átomos de carbono;

y eventualmente





con

c) poliaminas diprimarias o triprimarias de la fórmula IX en que G significa un radical orgánico con 2 a 40 átomos de carbono.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse más selectivamente en su realización composiciones reactivas constituidas por

a) poli-imidas de la fórmula I con

b) derivados de ácido beta-aminocrotonílico de las fórmulas II a V.

10.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización por partirse de composiciones en las que por 1 equivalente de grupos imídicos están contenidos de 0,25 a 1,0 equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos.

15.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse preferentemente de composiciones en las que por 1 equivalente de grupos imídicos está contenido menos de 1,0 equivalente de grupos beta-aminocrotonílicos.

20.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización por partirse así mismo de composiciones en las que por 1 equivalente de grupos imídicos están contenidos de 0,25 a 1,0 equivalentes de la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y los equivalentes de grupos amínicos primarios, pero existe a lo sumo 90 % de equivalentes de grupos amínicos primarios respecto a la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y grupos amínicos primarios.

25.





5. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por partirse mas selectivamente de composiciones en las que está contenido de 1 a 50 % de equivalentes de grupos amínicos primarios respecto a la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y grupos amínicos primarios.

10. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse preferentemente de compisiciones en las que está contenido de 20 a 50 % de equivalentes de grupos amínicos primarios respecto a la suma de los equivalentes de grupos beta-aminocrotonílicos y grupos amínicos primarios.

15. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización en calidad de poli-imida de la fórmula I, la N,N'-4,4'-difenilmetan-bis-maleinimida.

20. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización en calidad de derivado de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula II, el éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotónico), el éster alfa,omega-trietilenglicólico de ácido bis-(beta-aminocrotónico) o el éster 1,4-butilenglicólico de ácido bis-(beta-butilamino-crotónico).

25. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización en calidad de derivado de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula III la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-hexametildiamina, la N,N-bis-(beta-aminocrotonil)-p-xililendiamina, el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diaminodifenilmetano, el





N,N'-bis-(beta-butylaminocrotonil)-4,4'-diaminodifenilmetano o el N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en su realización en calidad de derivado de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula IV, la N,N'-bis-(beta-aminocrotonil)-piperacina.

10. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización en calidad de derivado de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula V, el éster metílico del ácido N,N'-hexameten-bis-(beta-aminocrotónico) o el éster metílico del ácido N,N'-4,4'-difenilometan-bis-(beta-aminocrotónico).

15. 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en su realización en calidad de derivado de ácido beta-aminocrotónico de la fórmula VI, la anilida del ácido N,N'-1,6-hexameten-bis-(beta-aminocrotónico).

20. 15. Procedimiento para la preparación de polímeros reticulados insolubles e infusibles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 43 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 1 Julio 1975

p. a.

JAIME ISERN
P. P.
Firmado: JAIME ISERN MCRA

