



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

453818

(CASE 3-9228/+A)

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
572/74	16 Enero 1.974	Suiza
Int. Cl. ³ C08J9/04, C08L79/08, C08G73/12		

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>Revisada</i>	nº 433.806

④④ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES DE ESPUMA TERMOESTABLES"

④⑤ SOLICITANTE (S)

CIBA GEIGY A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

④⑥ INVENTOR (ES)

André Schmitter, Jürg Kiefer y Theobald Haug.

④⑦ TITULAR (ES)

CIBA GEIGY A.G.

④⑧ REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a mezclas elaborables para formar materiales espumosos termosólidos, las cuales contienen prepolímeros y dan materiales espumosos de gran termoestabilidad y resistentes a los agentes químicos así como a un procedimiento para la preparación de materiales espumosos termosólidos.
- 5.

- En las patentes norteamericanas 3.249.561 y 3.310.506 se describe la preparación de materiales espumosos que contienen grupos inímicos. Para ello, sin embargo, deben formarse a partir de los anhídridos de ácidos tetracarboxílicos y diaminas soluciones diluídas de ácidos poliamídicos con índices de viscosidad críticos muy determinados, darles una forma determinada, después del desarrollo de la estructura espumosa excluir el disolvente a temperaturas elevadas (alrededor de 300° C) y convertirlos a temperaturas más altas, con segregación de compuestos de peso molecular bajo, en una poliimida.
- 10.
- 15.

- Este procedimiento complicado tiene además la desventaja de condiciones de trabajo difíciles de controlar, como, por ejemplo, una temperatura uniforme en todo el cuerpo de moldeo durante el secado y durante la formación de la imida. A causa de ello, la ciclización puede desarrollarse incompletamente. Dado que la ciclización y la segregación de los compuestos de peso molecular bajo se realizan en un cuerpo de moldeo ya espumoso, la estructura de la espuma (por ejemplo, la densidad y el tamaño de los poros) puede alterarse en forma incontrolable y desventajosa.
- 20.
- 25.

En la patente norteamericana 3.705.118 se describe igualmente la preparación de cuerpos de moldeo que contienen grupos imídicos. Para ello se parte también de una solución diluida de un ácido poliamídico. Unicamente

5. es posible preparar cuerpos de espuma delgados. Las propiedades de la espuma ya formada pueden ser alteradas ulteriormente en forma incontrolable y desventajosa por la ciclización del ácido poliamídico para formar la polimida, es decir, por la segregación de compuestos de peso molecular bajo.
- 10.

En la descripción de la patente alemana 2.253.753 se describe la preparación de una espuma de polimida a base de derivados polifuncionales de ácidos carboxílicos aromáticos y poliisocianatos orgánicos. Los materiales de partida necesarios para la preparación del material espumoso pueden mezclarse sólo inmediatamente antes de la preparación. El proceso de preparación adolece de los inconvenientes de un procedimiento de doscomponentes: la mezcla reaccional lista no puede guardarse por mucho tiempo antes de la elaboración.

15. La densidad de la espuma está determinada fundamentalmente por la cantidad de anhídrido carbónico que se origina. Esta, a su vez, está influida por las cantidades combinadas entre sí de poliisocianato y derivado de ácido carboxílico.

20. Según la memoria de patente alemana 1.912.551, se obtienen materias espumosas de polimida por calentamiento de determinadas cantidades de un ácido poliamídico y una polimida. Los ácidos poliamídicos se originan por reacción de una diamina con ácidos tetracarboxílicos o ciertos derivados de éstos. El inconveniente de este procedimiento . .
- 25.

- consiste en que en que los compuestos de peso molecular bajo desdoblados durante la ciclización sirven de propulsores durante la espumación. La densidad de la materia espumosa está condicionada fundamentalmente por la cantidad de estos productos de escisión. Esta, a su vez, está determinada por la cantidad de ácido poliamídico introducida. Para preparar espumas reproducibles, deben prepararse y utilizarse ácidos poliamídicos con cantidades exactamente iguales de sustancias volátiles. Por otra parte, la fabricación del material en estado B, más ligero específicamente, exigen un procedimiento dispendioso. Además, la preparación del cuerpo espumoso listo necesita varias horas de calentamiento a 250° C por lo menos.
- 5.
- 10.

- En la patente francesa nº 1.555.564 se menciona ciertamente la preparación de un material multicelular a partir de bis-maloinimida y diamines aromáticas diprimarias; pero faltan todos los datos referentes a los materiales de partida, a sus proporciones de mezcla, a la naturaleza y la cantidad del propulsor, a la elaboración y a las propiedades finales. El sistema descrito es poco apto para la fabricación de material espumoso: aún a 200° C, el endurecimiento es demasiado lento en relación a la formación de la espuma; la espuma ya formada se vuelve a deshacer antes de que se endurezca. Resultan así productos con poros muy irregulares, o sea productos con propiedades finales malas.
- 15.
- 20.
- 25.

Las mezclas conformes al invento que aquí se expone conducen a materiales espumosos que carecen de los inconvenientes mencionados.

Contienen propolímeros a base de determinadas po-

liimidias y azometinas y/o poliaminas, los cuales se preparan por calentamiento de los materiales de partida, mezclados homogéneamente, a temperatura de 50 a 170° C, para que se originen productos todavía termoplásticos y espumables.

5. El tiempo durante el cual se calientan los componentes depende de la cantidad, de la relación cuantitativa y de la naturaleza de los componentes, y además de la temperatura elegida y de las propiedades físicas que se deseen para los prepolímeros; normalmente es de 5 minutos a 10 horas. Los prepolímeros se mezclan luego con un propulsor sólido y eventualmente con una poliamina o una azometina y a continuación pueden espumarse y endurecerse por calentamiento.
- 10.

Una mezcla conforma al invento se caracteriza por contener:

15. 1) un propolímero preparado por calentamiento a temperatura de 50-170° C de una mezcla de
- a) una diimida o triimida de la fórmula I y
 - b) una poliamina de la fórmula V,

así como

20. 2) una azometina de la fórmula II, III o IV y
- 3) un propulsor sólido.

25. La prepolimerización puede efectuarse por calentamiento de una mezcla íntima de las materias de partida sólidas o de una solución o suspensión de los materiales de partida. Para ello entran en cuenta substancia que no reaccionen con los materiales de partida y que disuelvan suficientemente para el caso deseado. Líquidos de esta índole son, por ejemplo: la dimetilformamida, la tetrametilurea, el sulfóxido de dimetilo, la N-metilpirrolidona, el dicloroe-

tileno, el tetracloroetileno, el tetracloroetano, el tetrabromoetano, el clorobenceno, el diclorobenceno, el bromobenceno, el dioxano o los hidrocarburos aromáticos alquilados.

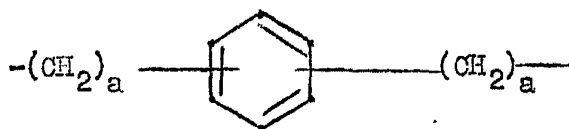
5. Las mezclas de este invento pueden contener los compuestos de partida que forman la base de los preolímeros, además de contener los prepolímeros hechos de aquellos.

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

10. Las poliimidas de la fórmula I constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse empleando los métodos descritos en la patente norteamericana 3.010.290 y en la patente británica 1.137.592, por reacción de las diaminas o triaminas respectivas con anhídrido maleico o anhídrido citracónico en un disolvente polar y en presencia de un catalizador.

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

20.



donde

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

25.

El símbolo A puede comprender también varios radicales fenilénicos o ciclohexilénicos que, yuxtapuestos, están ligados por un enlace simple de valencia, por un átomo o por un grupo inerte (como, por ejemplo, átomos

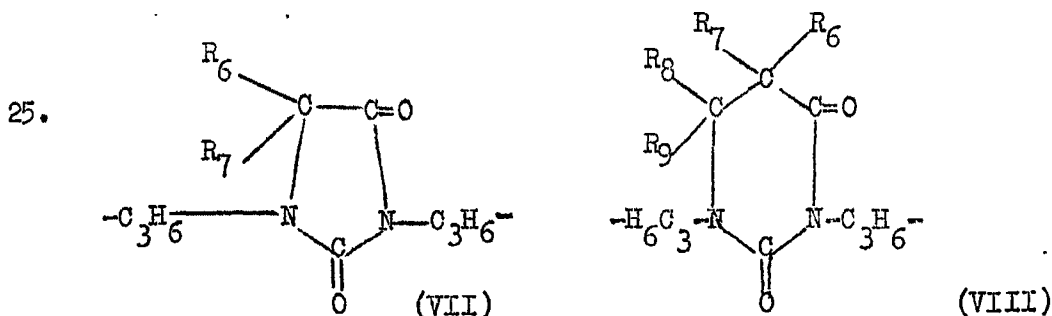
de oxígeno o de azufre), por grupos alquilénicos con 1 a 3 átomos de carbono o por los grupos siguientes: $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR-$ (R=Alquilo), $-N=N$, $-CONH-$, $-COO-$, $-CONH-A-NECO$, $O=P(O-)_3$

5. Además, los diversos radicales fenilénicos o ciclohexilénicos pueden estar substituidos por grupos metálicos o por cloro.

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

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

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



donde

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

R_6 junto con R_7 puede representar también un grupo alquiénico.

5.

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

la N,N' -etilen-bis-maleinimida

la N,N' -etilen-bis-maleinimida

10. la N,N' -*m*-fenilen-bis-maleinimida

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

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

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

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

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

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

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

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

la N,N' -*p*-xililen-bis-maleinimida

20. la N,N' -4,4'-difenilciclohexan-bis-maleinimida

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' -gamma, gamma'-1,3-dipropilen-5,5-dimetil-hidantoin-bis-maleinimida

25.

la N,N' -bis-maleinimida del 4,4'-diamino-trifenil-fosfato y

la N,N',N'' -tris-maleinimida del tris-(4-aminofenil)-fosfato.

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

Las azometinas de las fórmulas II y III constituyen una clase conocida de compuestos y pueden prepararse

5. por uno de los procedimientos conocidos, tal como se describen, por ejemplo, compendiadamente en "Houben-Weyl", Methoden der organischen Chemie, volumen 11/2 (1958), páginas 73 y siguientes.

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

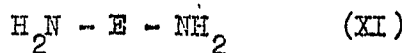


en la que

15. R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en las fórmulas II y III, con monoaminas de la fórmula X



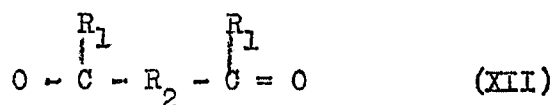
o con diaminas de la fórmula XI



20. donde

R_3 y E tienen el mismo significado que en las fórmulas II y III, en cantidades equivalentes y eventualmente en presencia de un catalizador.

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



en la que

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

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

10. En las azometinas de las fórmulas II, III y IV los radicales R_1 , R_2 y R_3 , siempre que signifiquen un radical alifático o aralifático, pueden contener también en la cadena hidrocarbúrica la agrupación $-O-$, $-SO_2-$, $-CONH-$ o $-COO-$. Siempre que los radicales R_1 , R_2 y R_3 representen radicales alifáticos, aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos, cicloalifático-alifáticos o heterocíclicos, estos
15. radicales pueden estar también substituídos con grupos que al endurecerse la mezcla no afecten perjudicialmente el mecanismo de la adición. Como grupos de esta índole cabe citar, por ejemplo: átomos de halógeno, alquilos, alcoxilos, $-NO_2-$, $-CON(R)_2$ o $-COOR$ ($R =$ alquilo) y $-SO_2$. En el radical heterocíclico y el heterocíclico-alifático pueden estar contenidos los heteroátomos o heterogrupos siguientes: $-O-$, $-SO_2-$, $-SO-$ y $=N-$ o $-NH-$. De preferencia el radical heterocíclico
20. significa un radical N,N-heterocíclico.

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

el aldehído acético, el aldehído propiónico,
el aldehído isobutírico, el aldehído butírico,
el aldehído caprónico, el aldehído caprílico,

- el aldehído caprínico, el aldehído tetrahidrobenzoico, el aldehído hexahidrobenzoico, el furfurool, el aldehído benzoico, el aldehído 2-metilbenzoico, el aldehído p-metoxibenzoico
5. el aldehído beta-naftoico, la acetona, la metiletilcetona, la dibutilcetona, la dineptilcetona, la dideciloctona, la dibencilcetona, la acetofenona, la butirofenona, la benzofenona, la 2-metil-acetofenona, la 4-metoxipropicfenona,
10. la ciclopentanona, el aldehído tereftálico, el aldehído isoftálico, el glicoxal, el aldehído glutárico y la acetoniacetona.

- En calidad de monoaminas de la fórmula X para la preparación de las azometinas de las fórmulas III o VII
15. cabe señalar especialmente:

la metilamina, la butilamina, la isobutilamina, la hexilamina, la dodecilamina, la ciclohexilamina, la bencilamina, la anilina, la toluidina, la alfa-naftilamina y la beta-naftilamina.

20. En calidad de diaminas de la fórmula XI para la preparación de las azometinas de la fórmula III cabe citar en particular:

- la etilendiamina, la 1,6-hexametilendiamina, el 3,3,5-trimetil-1,6-diamino-hexano, la isoforondiamina, la m-fenilendiamina, la p-fenilendiamina, el 4,4'-diamino-difenilmetano, el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, el éter 4,4'-diaminodifenílico, la 4,4'-diamino-difenil-sulfona, el 4,4'-diamino-diciclohexil-
- 25.

-metano, la m-xililendiamina, la p-xililendiamina, el 4,4'-diamino-1,1'-difenil-propano y la bis-(gamma-amino-propil)-5,5-dimetil-hidantoína.

A título de azometinas especiales cabe citar:

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

10. Las poliaminas de la fórmula V son compuestos conocidos.

Si la poliamina de la fórmula V es diprimeria D en la fórmula V tiene preferentemente el mismo significado que A en la fórmula I y \bar{x} significa 2.

15. Como ejemplos de diaminas de la fórmula V merecen mención:

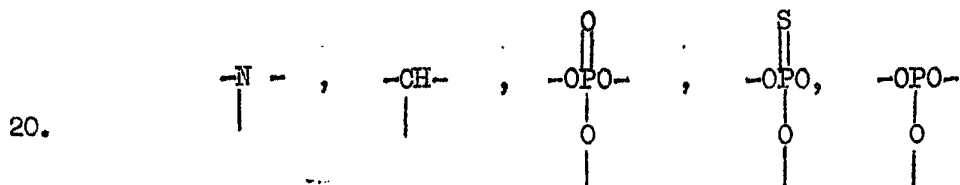
- el 4,4'-diamino-diciclohexilmetano,
el 1,4-diamino-ciclohexano,
la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,
20. el 4,4'-diamino-difenil-metano,
el bis-(4-aminofenil)-2,2-propano,
el éter 4,4'-diamino-difenílico,
la 4,4'-diaminodifenilsulfona,
la 1,5-diamino-naftalina,
25. la m-xililondiamina,
la p-xililendiamina,
la etilendiamina,
la hexametilendiamina,
la bis-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoína

y

el fosfato de 4,4'-diaminotriifenilo.

- Se prefiere el empleo de la m-fenilendiamina, el éter 4,4'-diaminodifenílico, la hexametilendiamina, el fosfato de 4,4'-diamino-trifenilo y en particular el 4,4'-diamino-difenilmetano.
- 5.

- Entre las poliaminas de la fórmula V distintas de las poliaminas diprimarias de la fórmula V se emplean con preferencia las que presentan menos de 40 átomos de carbono y que tienen 3 ó 4 grupos NH_2 por molécula. Los grupos NH_2 pueden estar ligados a un anillo bencénico, naftalínico, piridínico o triacénico, eventualmente substituído por grupos metílicos. También pueden estar ligados a varios anillos bencénicos que estén unidos entre sí por un enlace simple de valencia, un átomo o un grupo inerte (que ya se han mencionado al tratar de las poliaminas diprimarias de la fórmula V) o también con uno de los grupos siguientes
- 10.
- 15.



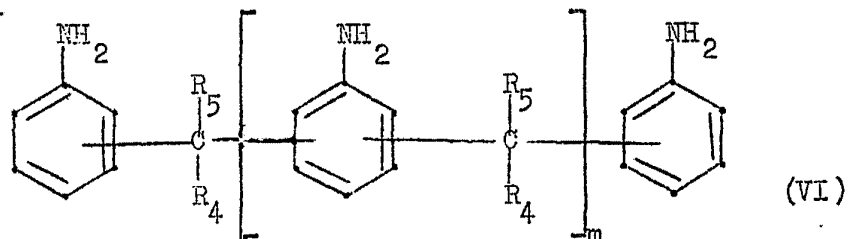
Como ejemplos de tales poliaminas cabe citar las siguientes:

- el 1,2,4-triaminobenceno,
el 1,3,5-triaminobenceno,
25. el 2,4,6-triaminotolueno,
el 2,4,6-triamino-1,3,5-trimetilbenceno,
el 1,3,7-triamino-naftalina,
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,
 5. 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),
 10. el fosfito de tri-(4-aminofenilo),
 el tiofosfato de tri-(4-aminofenilo),
 el 3,5,4'-triaminobenzanilida,
 la melamina,
 la 3,5,3',5'-tetraaminobenzofenona,
 15. el 1,2,4,5-tetraaminobenceno,
 la 2,3,6,7-tetraaminonaftalina,
 la 3,3'-diaminobencidina,
 el éter 3,3',4,4'-tetraaminofenílico,
 el 3,3',4,4'-tetraaminodifenilmetano,
 20. la 3,3',4,4'-tetraaminodifenilsulfona y
 la 3,5-bis-(3,4'-diaminodifenil)-piridina.

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

25. Asimismo se prefieren las poliaminas de la fórmula VI



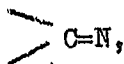
en la que

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

5. Las poliaminas de la fórmula VI son igualmente 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.

10. En calidad de aldehídos o cetonas se emplean para ello, por ejemplo, formaldehído, acetilaldehído, benzaldehído, enantaldehído, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y acetofenona.

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



20. de 2 a 6 equivalentes, y preferentemente de 2 a 3 equivalentes, de grupos imídicos. Si eventualmente se agrega todavía a la mezcla que se ha de espumar una poliamina de la fórmula V o VI, la relación de mezcla entre la poliimida de la fórmula I, las poliaminas de las fórmulas V o VI y las azometinas de las fórmulas II, III y IV puede variar en un amplio intervalo. La relación entre estos tres componentes se elige de preferencia tal que en la mezcla reaccional para la preparación del prepolímero estén contenidos, por 1 equivalente de grupos imídicos, de 0,1 a 0,85 equivalentes

de grupos amínicos primarios y de 0,45 a 0,08 equivalentes de grupos $>C=N$, y que la suma de los equivalentes del grupo amínico primario y el grupo $>C=N$ importe de 0,33 a 1,0 equivalentes, y preferentemente 1,0 equivalente, por 1 equivalente de grupos imídico.

5.

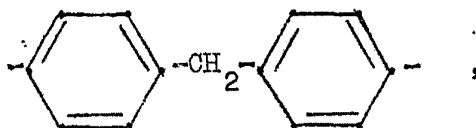
La mezcla endurecible puede contener también un prepolímero hecho de varias poliimidas, poliaminas y azometinas diferentes.

10.

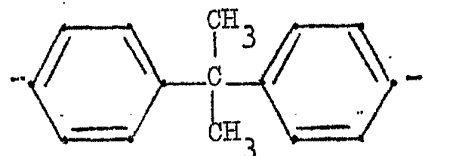
Una mezcla endurecible conforme al invento contiene con ventaja, además de un propulsor sólido para la formación de la espuma, un prepolímero hecho de:

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

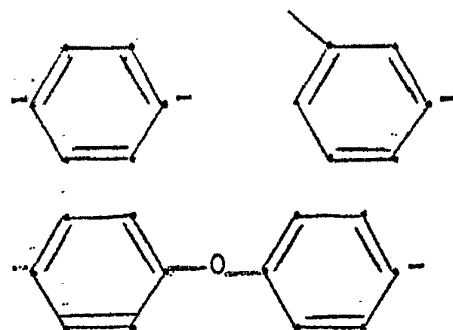
15.

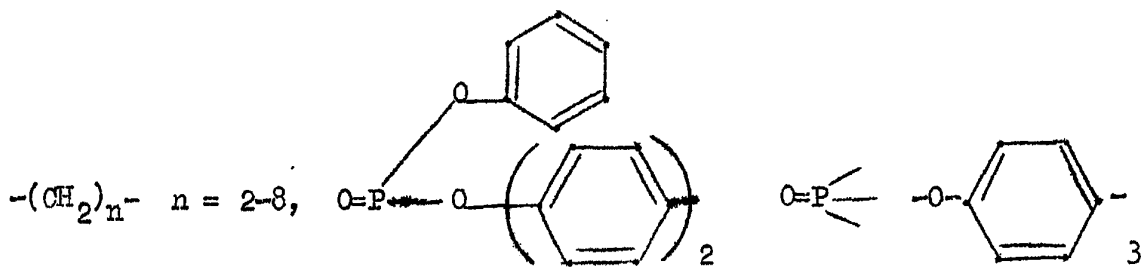


20.



25.



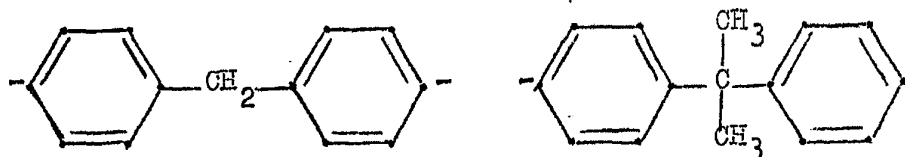


5. y R significa hidrógeno,

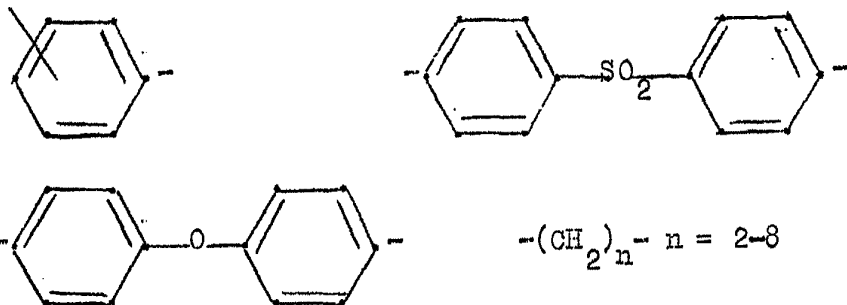
y

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

10. los grupos siguientes:



15.



$-(\text{CH}_2)_n-$ $n = 2-8$

20. El propolímero puede prepararse también a partir de a) y b) junto con:

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

25. Para la preparación de la espuma se añaden a los prepolímeros o a sus mezclas con azometinas o poliaminas propulsores tales que a la temperatura del ambiente sean todavía sólidos. Pueden emplearse sulfonilhidrácidas (por

- ejemplo, bencensulfonilhidracida, p-tolucensulfonilhidracida o hidracida de ácido 4,4'-oxi-dibenconsulfónico) y sustancias como las azodicarbonamidas o el alfa, alfa'-azoisobutironitrilo. Preferentemente sirve de propulsor la azodicarbonamida. La densidad de las nuevas materias espumosas está determinada considerablemente por la relación ponderal de la mezcla reaccional al propulsor; puede variar entre 0,1 y 1,0. De preferencia se emplea de 0,5 a 7 % de propulsor.
- 5.

- Para lograr una estructura de poros homogénea puede añadirse todavía una sustancia tensioactiva, en cantidades de 0,1 a 1 % respecto a la cantidad total de la mezcla reaccional.
- 10.

- Los componentes de la reacción deben molerse lo más finamente que sea posible y mezclarse homogéneamente antes de la espumación. Por ejemplo, pueden disolverse o suspenderse los materiales de partida en un medio de punto de ebullición bajo, como el tricloromonofluorometano (marca registrada (Freón 11")); una vez formada una mezcla homogénea se excluye el medio por completo. Este procedimiento se recomienda especialmente cuando uno de los componentes de la reacción tiene punto de fusión bajo, por lo que cabría temer aglutinaciones durante la molturación. Es además importante mezclar bien los prepolímeros con el propulsor y eventualmente otros componentes de la reacción. El polvo tiene que mostrar aspecto homogéneo. El propulsor no debe hallarse solamente junto al material de las matrices, sino que ha de estar envuelto por éste, a lo menos en parte.
- 15.
- 20.
- 25.

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

te la formación de tabletas o de granulado con el polvo obtenido.

5. De acuerdo con el invento se preparan cuerpos de espuma endurecidos calentando a 80 - 220° C una mezcla conforme al invento, que eventualmente contiene un agente tensioactivo y/o kicker para el propulsor.

10. Para ello se deposita la mezcla ordinariamente en un molde, que si es preciso puede cerrarse. La formación de espuma, la configuración y el endurecimiento se efectúan en un horno, preferentemente a 160 - 200°C, durante 1/2 hora a 6 horas aproximadamente. El cuerpo de espuma moldeada que se ha formado puede retirarse del molde cuando tiene estabilidad de forma a la temperatura empleada. Si es preciso, se le puede endurecer ulteriormente a la misma temperatura más alta, para conseguir así propiedades de uso más ventajosas
- 15.

Los nuevos cuerpos de material espumosos tienen gran estabilidad de la forma en caliente, buena resistencia a los agentes químicos y buenas propiedades dieléctricas.

20. Los nuevos cuerpos de material espumoso pueden utilizarse ventajosamente en todos los casos en que se necesita un material espumoso de gran termoestabilidad, gran resistencia de la forma en caliente y buenas propiedades dieléctricas, aún a temperaturas elevadas. Asimismo pueden utilizarse en todos los casos en que la elaboración de las materias de espuma de gran termoestabilidad usadas hasta ahora tropieza con dificultades considerables en la configuración y la manipulación.
- 25.

Las materias de espuma de este invento y el procedimiento para su preparación presentan varias ventajas so-

bre los productos y procedimientos conocidos. El material de partida para la nueva materia espumosa tiene ya en la molécula el anillo imídico listo. Durante el endurecimiento no se produce pues ninguna ciclización de la agrupación de ácido amídico que forme el anillo imídico con disociación de compuestos de peso molecular bajo, lo cual tendría por consecuencia una alteración ulterior, incontrolable o negativa, de la estructura de la espuma. El propulsor necesario para la espumación se añade antes del endurecimiento de la mezcla.

5.

10.

Otra ventaja consiste en que para la espumación y el endurecimiento puede utilizarse una mezcla lista de un solo componente y se evitan por lo tanto los inconvenientes de que adolce un procedimiento de dos componentes (dos depósitos de aprovisionamiento, dos instalaciones dosificadoras, un dispositivo mezclador).

15.

Además, la mezcla lista es almacenable por mucho tiempo sin alteraciones. Según se requiera, se la puede guardar y elaborar en forma de polvo fino, de granulado o de tabletas prensadas. El empleo de la mezcla en forma de tabletas o de granulado simplifica mucho la elaboración.

20.

Es ventajoso también la temperatura de elaboración comparativamente más baja, que en la mayoría de los casos se halla por debajo de los 200° C.

Ejemplo

25.

Se trata durante 30 minutos a 160° C en una amasadora una mezcla constituida por:

1 mol (358 g) de N,N'-4,4'-difonilmetan-bis-maloinimida y

0,2 moles (36,8 g) de diaminodifonilmetano.

100 g del producto obtenido se muelen en un molino de bolas junto con 28 g de N,N'-dibenciliden-diamino-difenilmetano, 0,8 g de estabilizador de la espuma a base de silicona y 4 g de azodicarbonamida. El polvo resultante es muy fino y de aspecto homogéneo.

12 g de este polvo se depositan en un molde de acero, precaldeado a 180° C, y se dejan a esta temperatura durante 2 horas.

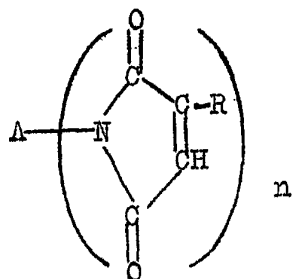
Transcurrido este tiempo de endurecimiento, puede retirarse del molde un cuerpo de espuma que es muy duro, tiene estructura porosa regular y presenta una densidad de 0,35 g/cm³.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones como divisionales de la solicitud de patente de invención nº 433.806 con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 572/74 del 16 de Enero de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de materiales de espuma termoestables, caracterizado por combinarse un propolímero termoplástico, previamente obtenido por reacción a 50°-170°C entre una diimida ó triimida de la fórmula general I

25.



(I)

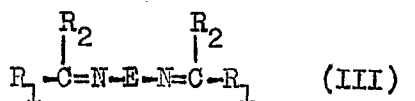
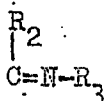
y

una poliamina de la fórmula V



en cuyas fórmula

- 5. A significa un radical orgánico n-valente con 2 átomos de carbono a lo sumo y 30 átomos de carbono a lo sumo,
 - R significa 2 ó 3,
 - D significa un radical orgánico y-valente con 2 a 40 átomos de carbono, e
 - 10. y significa un número por valor de 2 a 4,
- con una azometina de las fórmulas II, III ó IV



- 15.
$$\begin{array}{c} R_1 \quad R_1 \\ | \quad | \\ R_3-N=C-R_2-C=N-R_3 \end{array} \quad (IV)$$

donde

- 20. R_1 significa un átomo de hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático, cicloalifático-alifático o aromático con 12 átomos de carbono a lo sumo, un radical alicíclico con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical heterocíclico o heterocíclico-alifático,
- 25. R_2 y R_3 tienen, con excepción de hidrógeno el mismo significado que R_1 y R_1 junto con R_2 y con inclusión del átomo de carbono portador de ambos substituyentes puede significar tam-

bién un sistema de anillo cicloalifático,

y

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

- 5. conduciéndose el tratamiento reactivo entre los citados componentes en una relación tal que comprende preferentemente por un equivalente de grupos imídicos de 0,1 a 0,85 equivalentes de grupos amínicos primarios y de 0,45 a 0,08 equivalentes de grupos >C=N , y que la suma de los
- 10. equivalentes del grupo amínico primario y del grupo >C=N importe de 0,33 a 1,0 equivalentes y preferentemente 1,0 equivalente por un equivalente de grupos imídicos, bajo temperaturas entre 80° y 220°C, preferentemente en presencia de un propulsor formador de espuma, sólido a la temperatura ambiente, en una relación de la mezcla reaccional al propulsor entre 0,1 y 1,0.
- 15.

2. Procedimiento para la preparación de materiales de espuma termoestables.

- 20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Noviembre 1976

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

