

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 86 388

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, com sede em
25, Quai Paul Doumer, 92408 - Courbevoie,
França.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS COM GRU-
POS IMIDA A PARTIR DE DIAMINAS IMPEDIDAS ESTE-
RICAMENTE".

INVENTORES: Pascal Barthelemy.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. França, em 17 de Dezembro de 1986, sob
o nº 86/17 918.

"RHÔNE-POULENC CHIMIE"

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS COM GRUPOS IMIDA
A PARTIR DE DIAMINAS IMPEDIDAS ESTERICAMENTE"

A presente invenção tem como objecto novos polímeros termo-estáveis cuja obtenção se realiza a partir de bis-imidas e de diaminas impedidas estericamente. Ela refere-se igualmente a processos para a preparação desses polímeros.

Já se descreveram polímeros obtidos por reacção entre uma N,N'-bis-imida de um ácido dicarboxílico insaturado tal como, por exemplo, uma N,N'-bis-maleimida com uma diamina biprimária (patente de invenção francesa Número 1 555 564). As quantidades de N,N'-bis-imida e de diamina são escolhidas de maneira que o quociente:

$$\frac{\text{número de moles de bis-imida}}{\text{número de moles de diamina}}$$

seja pelo menos igual a 1; por outro lado, prefere-se, geralmente, que seja inferior a 50. Obtêm-se resinas termoeestáveis que resistem de maneira assinalável às solicitações térmicas severas.

Na patente de invenção francesa citada antes, indica-se igualmente que a preparação destas resinas pode efectuar-se em massa, aquecendo os reagentes previamente submetidos a uma mistura íntima ou, então, no seio de um diluente polar inerte, tal como a dimetil-formamida, a N-metil-pirrolidona, a dimetil-acetamida, podendo este último processo ser utilizado, por exemplo, quando a utilização do polímero necessita do emprego de uma solução.

Finalmente, menciona-se que, para numerosas utilizações, é vantajoso operar em dois tempos; numa primeira fase, prepara-se um pré-polímero por aquecimento da mistura íntima dos dois reagentes, a uma temperatura da ordem de 100° a 250° C. O pré-polímero assim obtido pode ser utilizado no estado de solução, de suspensão ou de pó ou, então, ser conformado ainda por simples vazamento a quente.

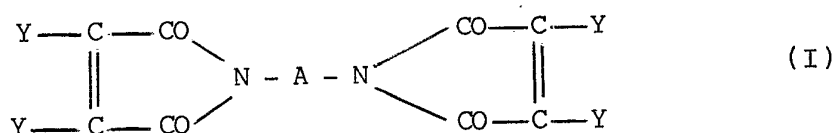
Numa segunda fase, pode-se provocar o endurecimento do pré-polímero por aquecimento até temperaturas da ordem de 300°C, eventualmente sob pressão.

Estes polímeros podem ser transformados em películas ou em materiais multi-celulares. Eles têm um interesse muito especial para a preparação de objectos moldados, eventualmente em associação com cargas fibrosas ou pulverulentas, ou na preparação de estratificados à base de fibras minerais (fibras simples, materiais de fibras tecido ou não urdido), tais como, por exemplo, fibras de carbono, de boro ou de vidro. No entanto, durante a preparação e a utilização destes polímeros, é necessário tomar-se precauções especiais no plano da higiene, quando a diamina bi-primária utilizada for de natureza aromática, em virtude da toxicidade que podem apresentar algumas de entre elas.

Para evitar este inconveniente, a requerente desenvolveu novos polímeros com grupos imida que, para a sua preparação, empregam diaminas aromáticas que não possuem os riscos de toxicidade de que se falou antes.

Mais precisamente, a presente invenção refere-se a polímeros com grupos imida, caracterizados pelo facto de compreenderem o produto da reacção, realizada a uma temperatura compreendida entre 50° e 300°C, entre:

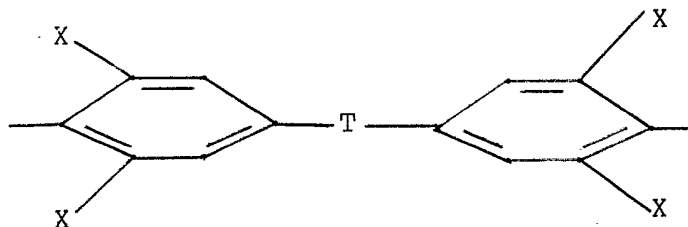
- a) uma N, N'-bis-imida ou uma associação de diversas bis-imidas de fórmula geral



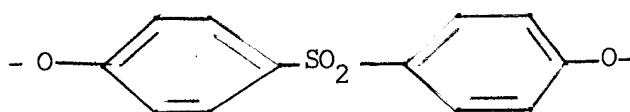
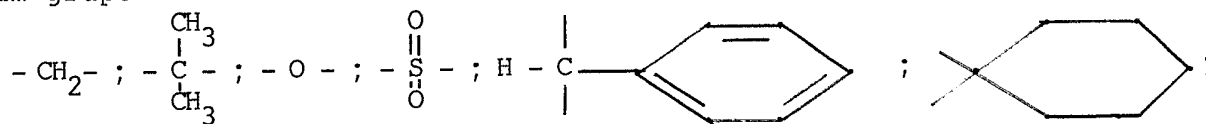
na qual

. os símbolos Y, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou de cloro ou um radical CH₃;

. o símbolo A representa um radical bivalente, escolhido de entre o grupo constituído pelos radicais ciclo-hexileno; fenileno; 4-metil-1,3-fenileno; 2-metil-1,3-fenileno ; 5-metil-1,3-fenileno; 2,5-dietil-3-metil-1,4-fenileno e os radicais de fórmula geral



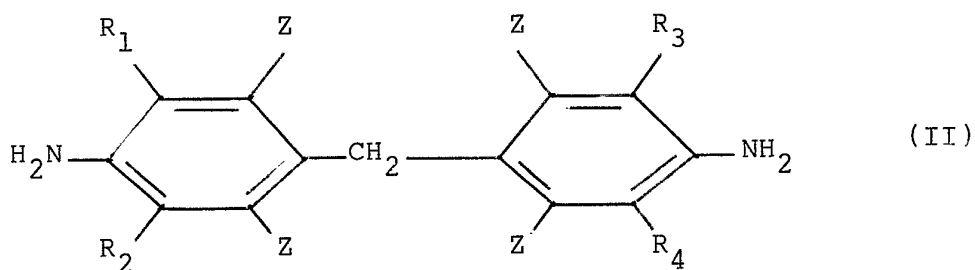
na qual o símbolo T representa uma ligação de valência simples ou um grupo



e os símbolos X, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo;

- b) uma ou várias diaminas bprimárias impedidas estericamente, escolhidas no grupo formado por:

i) espécies químicas de fórmula geral

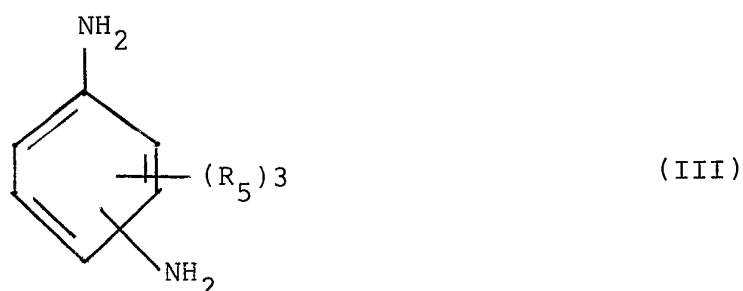


na qual

. os símbolos R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, um radical metilo, etilo, propilo ou isopropilo e

. os símbolos Z, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um átomo de cloro;

2i) e espécies químicas de fórmula geral



na qual

. os radicais amino estão na posição meta ou para, um em relação ao outro;

. os símbolos R_5 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, um radical metilo, etilo, propilo ou isopropilo;

- c) eventualmente, um ou vários monómeros diferentes da bis-imida de fórmula geral (I) e compreendendo uma ou mais ligações duplas carbono-carbono polimerizáveis; e
- d) eventualmente, um composto do tipo imidazol.

A título de exemplos específicos de bis-imidas de fórmula geral (I), podem citar-se, de maneira particular, as seguintes:

- a N,N'-metafenileno-bis-maleimida;
- a N,N'-parafenileno-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-difeniléter-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-difenil-sulfona-bis-maleimida;
- a N,N'-ciclo-hexileno-1,4-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-difenil-1,1-ciclo-hexano-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-difenil-2,2-propano-bis-maleimida;
- a N,N'-4,4'-trifenil-metano-bis-maleimida;
- a N,N'-metil-2-fenileno-1,3-bis-maleimida;
- a N,N'-4-metil-fenileno-1,3-bis-maleimida;
- a N,N'-5-metil-fenileno-1,3-bis-maleimida.

Estas bis-maleimidas podem preparar-se procedendo de acordo com os processos descritos na patente de invenção norte-americana Número 3 018 290 e na patente de invenção britânica Número 1 137 290 para a realização da presente invenção, utiliza-se, de preferência, a N,N'-4,4'-difenil-metano-bis-maleimida, sozinha ou em mistura com a N,N'-metil-2-fenileno-1,3-bis-maleimida, a N,N'-4-metil-fenileno-1,3-bis-maleimida e/ou a N,N'-5-metil-fenileno-1,3-bis-maleimida.

4.

A título de exemplos específicos de diaminas impedidas estericamente de fórmulas gerais (II) e (III), podem citar-se, de maneira particular, as seguintes:

- o 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrametil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraetil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-3,5-dimetil-3',5'-dietil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-3,3'-dietil-5,5'-dimetil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra-isopropil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-3,3'-di-isopropil-5,5'-dimetil-difenil-metano;
- o 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-3,3',5,5'-tetra-etil-difenil-metano;
- o 1,3-diamino-2,4-dietil-6-metil-benzeno;
- o 1,3-diamino-2-metil-4,6-dietil-benzeno;
- e as suas misturas.

Estas diaminas impedidas estericamente podem ser preparadas de acordo com os processos descritos na patente de invenção britânica Número 852 651 e na patente de invenção norte-americana Número 852 651 e na patente de invenção norte-americana Número 3 481 900. Para a realização prática da presente invenção, utiliza-se, de preferência, o 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra-etil-difenil-metano, o 4,4'-diamino-3,3'-dietil-5,5'-dimetil-difenil-metano e as suas misturas.

As quantidades de N,N'-bis-imida ou de N,N'-bis-imidas (a) e de diamina ou de diaminas impedidas estericamente (b) são escolhidas de maneira tal que a relação r:

número de moles de bis-imida ou bis-imidas (a)

número de moles de diamina ou diaminas (b)

esteja compreendida dentro do intervalo que vai de 1,1/1 até 20/1 e, de preferência, esteja compreendida entre 2/1 e 5/1.

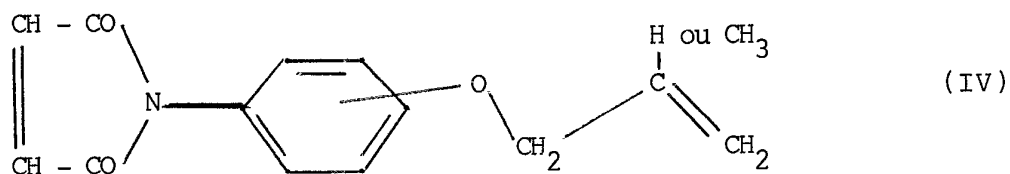
O impedimento estereoquímico das diaminas de acordo com a presente invenção origina uma pequena reactividade dos constituintes do meio de polimerização, o que permite atingir a gelificação dos pré-polímeros e o endurecimento completo das resinas ao fim de intervalos de tempo mais longos do que os observados com as poli-imidas de acordo com a patente de invenção francesa Número 1 555 564, em particular os obtidos a partir de N,N'-4,4'-difeníl-metano-bis-maleimida e de 4,4'-diamino-difeníl-metano. Esta reactividade mais fraca dos constituintes do meio de polimerização de acordo com a presente invenção pode apresentar interesse particular para a realização de objectos moldados por vazamento dos pré-polímeros, para a realização de peças segundo a técnica do enrolamento filamentar e, por fim, para a realização prática do método de impregnação em via fundida (designada "hot melt"). As viscosidades obtidas para os pré-polímeros no estado fundido são completamente aceitáveis para os transformadores e a sua evolução no decurso do tempo é fraca.

Além disso, na presença de poli-imidas obtidas de acordo com a patente de invenção francesa Número 1 555 564, por aquecimento, em particular de N,N'-4,4'-difeníl-metano-bis-maleimida e de 4,4'-diamino-difeníl-metano, verificou-se que a escolha das diaminas impedidas estericamente de acordo com a presente invenção permite obter, de maneira inesperada, polímeros endurecidos que apresentam uma conservação do módulo de flexão a quente que é tão boa ou pode ser mesmo superior.

Em certos casos, pode ser vantajoso modificar os polímeros de acordo com a presente invenção por utilização de um reagente copolimerizável (c). Como reagente opcional (c) que é muito conveniente, podem citar-se, de maneira particular:

* quando se deseja, por exemplo, baixar a fluidez do meio de polimerização:

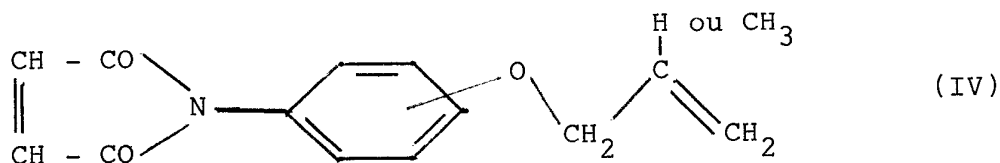
c₁) quer um ou vários monómeros de fórmula:



na qual o radical aliloxi ou metalioxi está na posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do ciclo benzénico ligado ao átomo de azoto;

c₂) quer um composto que compreende:

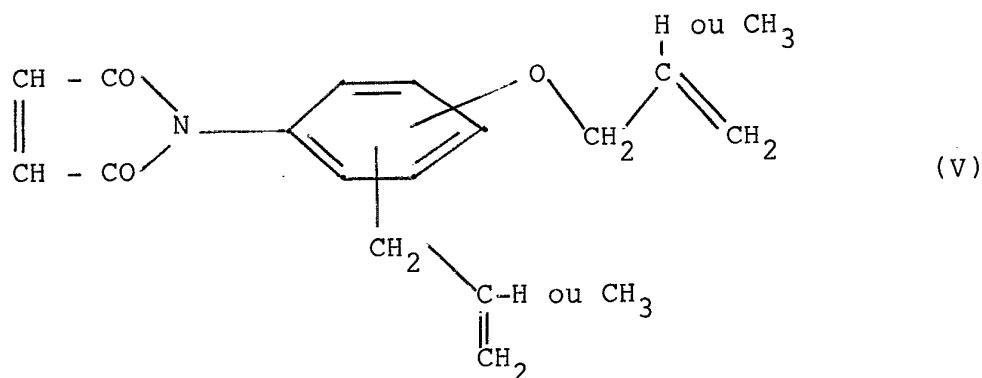
- uma mistura de um monómero de fórmula



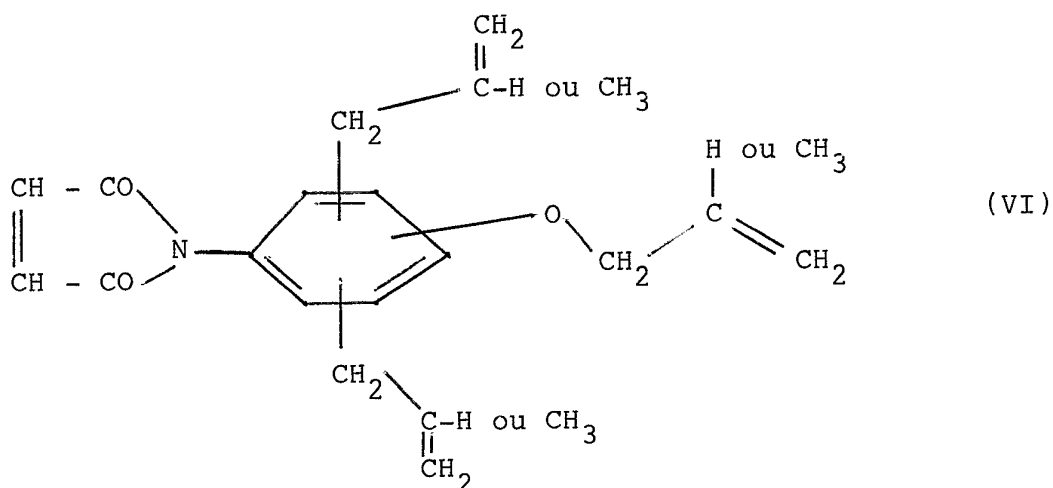
na qual, o radical aliloxi ou metaliloxi está na posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do ciclo benzénico ligado ao átomo de azoto;

- com:

. pelo menos um derivado mono-substituído de fórmula



. e, eventualmente, um ou diversos derivados di-substituídos de fórmula



No composto citado antes que serve como reagente (c_2), as proporções entre os diversos constituintes da mistura dos compostos de fórmulas (IV), (V) e, eventualmente, (VI), podem variar entre limites afastados. De uma maneira geral, as proporções entre os constituintes são escolhidas entre os seguintes limites (expressando a percentagem ponderal de cada um dos constituintes na mistura):

- pelo menos 30% e, de preferência, entre 50 e 80% de N-(met)alilóxi-fenil-maleimida de fórmula (IV);
- entre 5 e 50% e, de preferência, entre 10 e 35% de derivado de mono(met)alilo substituído ou de derivados de mono (met)alilo substituídos de fórmula (V); e
- entre 0 e 20% e, de preferência, de 0 a 15% de derivado de dit(met) alilo substituído ou de derivados de di(met)-alilo substituídos de fórmula (VI),

devendo a soma dos constituintes, em cada caso, ser igual a 100% em peso;

* ou quando se pretende, por exemplo, melhorar mais as propriedades de flexão a quente:

c_3) um ou vários heterociclos substituídos.

Tratando-se do reagente facultativo (c_1), este é escolhido de entre:

- a N - (2-aliloxi-fenil) - maleimida;
- a N - (3-aliloxi-fenil) - maleimida;
- a N - (4-aliloxi-fenil) - maleimida;
- a N - (2-metaliloxi-fenil) - maleimida;
- a N - (3-metaliloxi-fenil) - maleimida;
- a N - (4-metaliloxi-fenil) - maleimida;
- e as suas misturas.

As maleimidas de fórmula (IV) são compostos novos que podem ser preparados em particular a partir dos aminofenóis (orto, meta e para), de acordo com a reacção de Claisen.

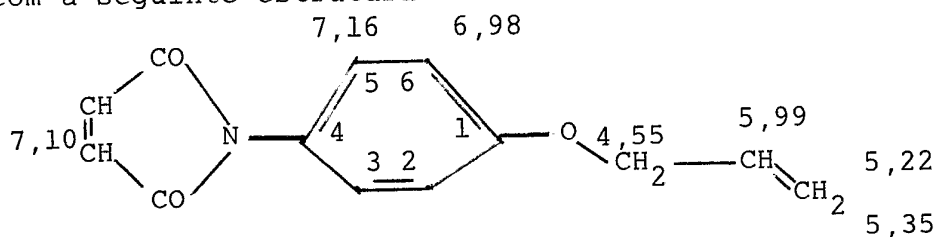
Por exemplo, pode fazer-se reagir o aminofenol, de que se bloqueou previamente a função amina por reacção com anidrido acético para formar o acetamidofenol, com, conforme o caso, um halogeneto de alilo (a maior parte das vezes, o brometo) ou de metalilo em solução no seio de acetona e na presença de carbonato de dipotássio. A função amina é, em seguida, regenerada por hidrólise.

Prepara-se, em seguida, procedendo de acordo com a maneira clássica, a maleimida correspondente, fazendo reagir em solução a aliloxi-anilina ou a metaliloxi-anilina obtida anteriormente, com anidrido maleico, na presença de anidrido acético, de trietilamina e de um sal de níquel (acetato de níquel, em particular).

Obtém-se assim a N-(aliloxi-fenil)-maleimida ou a N-(metaliloxi-fenil)-maleimida.

A N-(4-aliloxi-fenil)-maleimida é um sólido de cor amarela de mostarda que tem um ponto de fusão igual a cerca de 103°C.

A análise de ressonância magnética nuclear está de acordo com a seguinte estrutura:



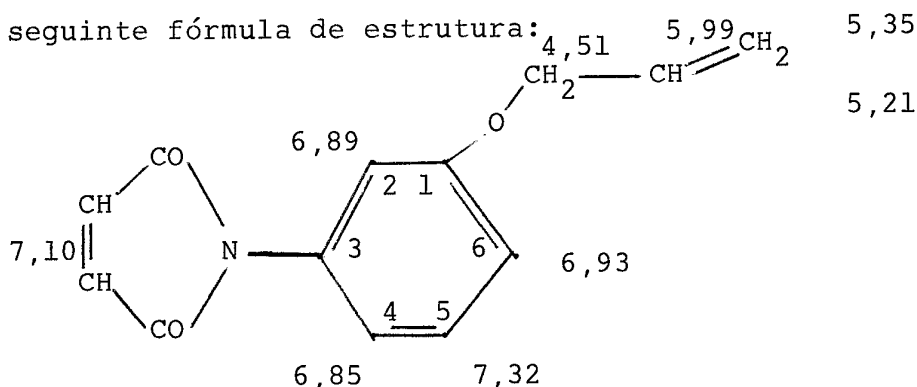
4.

Espectro de ressonância magnética nuclear protónica; dissolvente: DMSO d6; referência: hexametil-dissiloxano (HMDS)

7,16 (2H,m) : H 3,5;
7,10 (2H,s) : maleimido;
6,98 (2H,m) : H 2,6;
5,99 (1H,m) : -CH=;
5,35 e 5,22 (2H, dd) : =CH₂;
4,55 (2H, d) : OCH₂.

A N-(3-aliloxi-fenil)-maleimida é um líquido amarelo-alaranjado viscoso, que cristaliza lentamente à temperatura ambiente e que entra em ebulição a 150° C aproximadamente sob uma pressão de 20 Pa.

A análise de ressonância magnética nuclear está de acordo com a seguinte fórmula de estrutura:

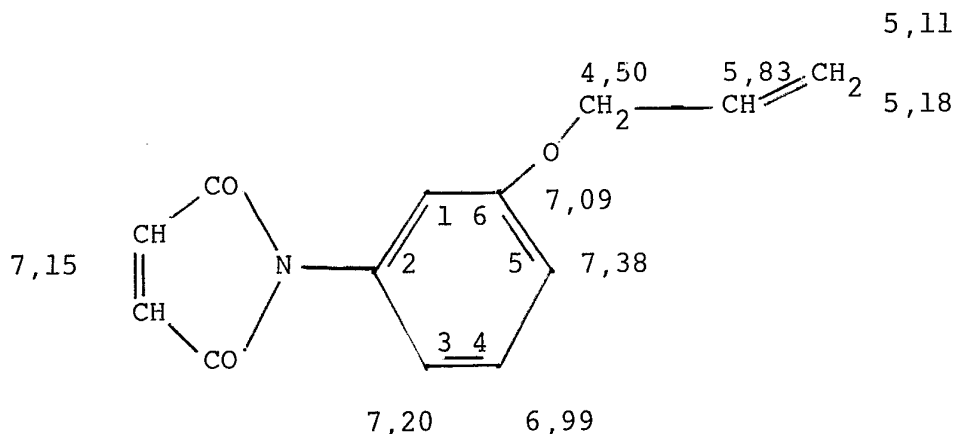


Espectro de ressonância magnética nuclear protónica; dissolvente: DMSO d6; referência : HMDS

6,85, 6,89 e 6,93 (3H, m) : H4, H2 e H6;
7,10 (2H, s) : maleimido;
7,32 (1H, t) : H5;
5,99 (1H, m) : -CH=;
5,35 e 5,21 (2H, dd): =CH₂;
4,51 (2H, d) : OCH₂.

A N-(2-aliloxi-fenil)-maleimida é um sólido cristalizado amarelo-claro que tem um ponto de fusão igual a cerca de 82° C e um ponto de ebulição compreendido entre 148° e 155° C sob uma pressão de 20 Pa.

A análise de ressonância magnética nuclear está de acordo com a seguinte estrutura:

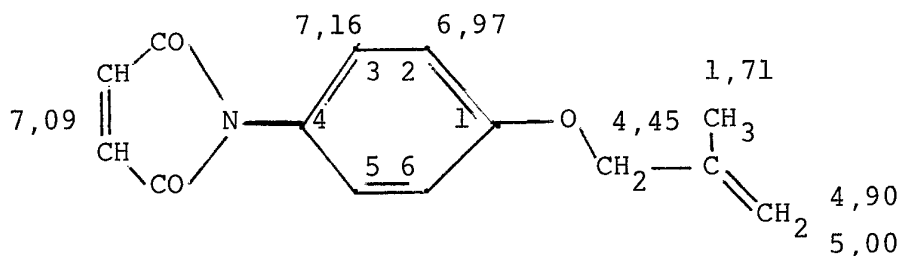


Espectro de ressonância magnética nuclear protônica; dissolvente: DMSO d6; referência : HMDS

7,38 (1H, dt) : H5;
 7,20 (1H, dd) : H3;
 7,15 (2H, s) : maleimido;
 7,09 (1H, dd) : H6;
 6,99 (1H, dt) : H4;
 5,83 (1H, m) : -CH=;
 5,18 e 5,11 (2H, dd) : =CH₂;
 4,50 (2H, d) : OCH₂.

A N-(4-metililoxi-fenil)-maleimida é um sólido de cor beje que tem o ponto de fusão igual a 64°C.

A análise de ressonância magnética nuclear está de acordo com a seguinte estrutura:

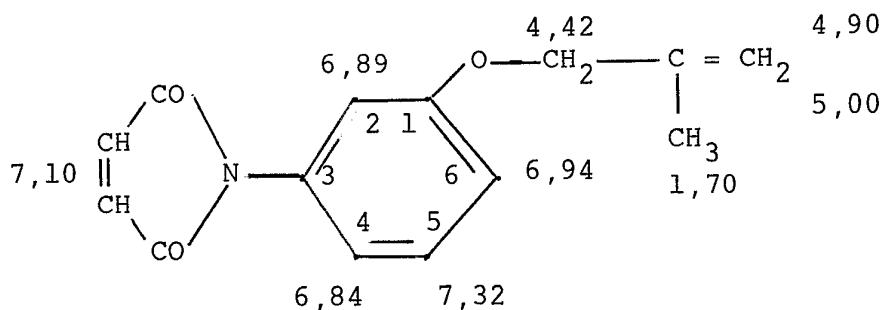


Espectro de ressonância magnética nuclear protônica; dissolvente: DMSO d6; referência : HMDS

7,16 (2H, d) : H 3,5;
 7,09 (2H, s) : maleimido;
 6,97 (2H, d) : H 2,6;
 4,90 e 5,00 (1H, s) : CH₂=;
 4,45 (2H, s) : OCH₂;
 1,71 (3H, s) : CH₃.

A N-(3-metililoxi-fenil)-maleimida é um sólido de cor bege que tem um ponto de fusão igual a 39° C.

A análise de ressonância magnética nuclear está de acordo com a seguinte estrutura:

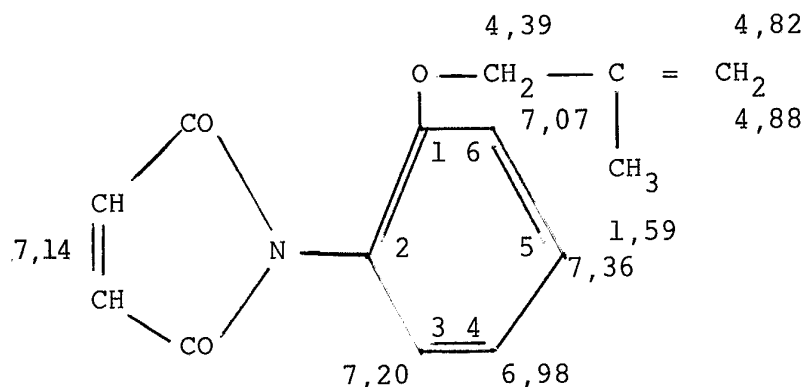


Espectro de ressonância magnética nuclear protónica; dissolvente: DMSO d6; referência : HMDS

7,32 (1H, t) : H5;
 7,10 (2H, s) : maleimido;
 6,94 (1H, d) : H6;
 6,89 (1H, s) : H2;
 6,84 (1H, d) : H4;
 4,90 e 5,00 (1H, l) : CH₂=;
 4,42 (2H, s) : OCH₂;
 1,70 (3H, s) : CH₃

A N-(2-metililoxi-fenil)-maleimida é um sólido de cor bege que tem um ponto de fusão de 96° C.

A análise de ressonância magnética nuclear protónica está de acordo com a seguinte estrutura :



Espectro de ressonância magnética nuclear protónica; dissolvente: DMSO d₆; referência : HMDS

7,36 (1H, t) : H₅;
 7,20 (1H, d) : H₃;
 7,14 (2H, s) : maleimido;
 7,07 (1H, d) : H₆;
 6,98 (1H, t) : H₄;
 4,82 e 4,88 (1H, s) : CH₂=;
 4,39 (2H, s) : OCH₂;
 1,59 (3H, s) : CH₃.

Tratando-se do reagente opcional (c₂), utiliza-se, de preferência, como composto que compreende uma mistura de N-(met)alilo-xi-fenil-maleimida de fórmula (IV) com um ou vários derivados de substituição (met)alilados de fórmula ou fórmulas (V) e, eventualmente, (VI), o produto bruto obtido por realização do processo original definido na presente memória descritiva.

Este processo caracteriza-se pelo facto de consistir em realizar as seguintes três fases, que são encadeadas no mesmo reator:

- a primeira fase consiste em fazer reagir, no seio de um meio dissolvente, um aminofenol com anidrido maleico, operando a uma temperatura compreendida entre 20° e 200° C, durante um intervalo de tempo que vai, de acordo com a temperatura escolhida, de trinta minutos a duas horas e que origina um primeiro meio reacional que compreende um ácido N-(hidroxil-fenil)-maleâmico;

- a segunda fase consiste em realizar uma reacção de (met) alilação do ácido anteriormente citado, fazendo reagir o primeiro meio reaccional citado antes com um halogeneto de (met)-alilo, trabalhando a um pH cujo valor deve ser ajustado e mantido constante compreendido entre 7 e 14 por adição de uma quantidade determinada de uma solução aquosa alcalina e a uma temperatura compreendida entre 40° e 150° C, e que origina, após acidificação e eliminação da fase aquosa, um segundo meio reaccional orgânico que compreende um ácido N-[(met) alilóxi-fenil]-maleâmico, um ou vários ácidos N-[(met) alilóxi-(met)alil-fenil]-maleâmicos e, eventualmente, um ou vários ácidos N-[(met) alilóxi-di-(met)-alil-fenil]-maleâmicos;

- a terceira fase consiste em realizar uma reacção de ciclização dos ácidos maleâmicos obtidos anteriormente, fazendo reagir o segundo meio reaccional citado antes com um anidrido de ácido carboxílico inferior, na presença de uma amina terciária e, eventualmente, de um catalisador, e em eliminar depois o dissolvente da mistura reaccional, para originar um produto bruto da reacção que é um composto que compreende uma mistura formada por pelo menos 30% em peso, de preferência, entre 50 e 80% em peso de N-(met)alilóxi-fenil-maleimida, entre 5 e 50% em peso e, de preferência, entre 10 e 35% em peso de uma ou várias N-[(met) alilóxi-(met)alil-fenil]-maleimidas e entre 0 e 20% em peso e, de preferência, entre 0 e 15% em peso de uma ou várias N-[(met) alilóxi-di-(met)alil-fenil]-maleimidas.

As três operações que se acaba de descrever são encadeadas umas nas outras e realizam-se no seio de um dissolvente único para uma maior simplicidade de processo, mas é também possível realizar uma mudança de dissolvente no decurso de uma ou de outra fase, sem inconveniente.

A escolha do dissolvente pode ser muito grande mas, como a segunda fase se realiza em meio bifásico aquoso-orgânico, pode ser desejável utilizar um dissolvente orgânico não miscível com a água, o que simplifica consideravelmente o tratamento da massa reacional. Entre os dissolventes miscíveis ou não miscíveis com a água utilizáveis, dá-se preferência, de facto, aos que dissol-

vem, nas condições de temperatura adoptadas para a síntese, o aminofenol inicial. Entre estes dissolventes, podem citar-se, por exemplo, os álcoois (como, por exemplo, metanol, etanol, butanol); as cetonas (como, por exemplo, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona); os nitrilos (como, por exemplo, benzonitrilo, propionitrilo, acetonitrilo); os ésteres (como, por exemplo, acetato de etilo ou acetato de metilo); dissolventes aromáticos (como, por exemplo, anisol, clorobenzeno); hidrocarbonetos halogenados (como, por exemplo, clorofórmio, diclorometano, dicloroetano).

Tratando-se da primeira fase do processo, pode dizer-se que a concentração dos reagentes de partida no dissolvente utilizado não é crítica. Não há, no entanto, qualquer interesse nem em diluir demasiadamente por razões de produtividade nem em concentrar demasiadamente para se ter uma boa agitabilidade. Nesta primeira fase, o anidrido maleico é utilizado em quantidades iguais a pelo menos uma mole por mole de aminofenol; utilizam-se, geralmente, quantidades mais importantes que são da ordem de grandeza de 1,01 a 1,5 moles por mole de aminofenol. Além disso, a temperatura fica compreendida, de preferência, entre 40° e 60° C.

Tratando-se da segunda fase, começa-se por adicionar ao meio reaccional a quantidade de uma solução aquosa alcalina, por exemplo de uma solução aquosa da NaOH, necessária, para por um lado salificar o ácido N-(hidroxifenil)-maleâmico e, por outro lado, para se obter o pH pretendido. O pH será mantido constante durante toda a reacção por adição de soda cáustica. De maneira preferível, o pH é ajustado e mantido a um valor constante compreendido entre 10 e 12. A reacção de alilação realiza-se, de preferência, com brometo ou cloreto de (met)alilo. A quantidade de halogeneto de (met)alilo é de ordem de grandeza de 1,5 a 10 moles por agrupamento OH fenólico molar e, de preferência, da ordem de 2 a 4. O excesso desse reagente pode ser recuperado no fim da operação e reciclado para uma operação seguinte. O tempo de vazamento do halogeneto de (met)alilo não é crítico e pode ficar situado dentro do intervalo de uma a cinco horas e, de preferência, de duas a quatro horas.

Nesta segunda fase, a temperatura fica compreendida, de preferência, entre 60° e 100° C. Deve notar-se que, no fim da operação,

a fase aquosa é acidificada até um pH igual a cerca de 1, por meio dos ácidos habituais, de preferência, dos oxi-ácidos ou dos hidrácidos minerais. A fase aquosa é eliminada e deixa-se no reactor a fase orgânica.

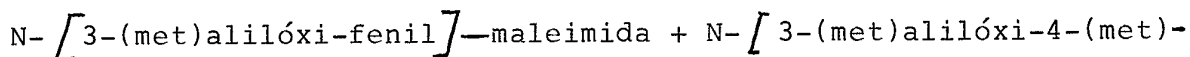
Tratando-se da terceira operação do processo, utiliza-se, vantajosamente, como anidrido do ácido carboxílico inferior, o anidrido acético, em quantidades pelo menos iguais a 1 mole por agrupamento molar HOOC-CH=CH-CO-NH- a ciclizar. Geralmente, utilizam-se quantidades mais importantes que são da ordem de 1,05 a 1,5 moles por mole de agrupamento maleâmico.

De entre as aminas terciárias convenientes, podem citar-se, em particular, as triálquilaminas, assim como as N,N-di-álquil-anilinas, nas quais os radicais álquilo comportam um a doze átomos de carbono. A trietilamina e a N,N-dimetil-anilina são de utilização vantajosa. As quantidades de amina terciária estão compreendidas entre 0,05 e 2 moles por agrupamento molar HOOC-CH=CH-CO-NH- .

Como catalisadores, podem utilizar-se, por exemplo, sais de níquel de ácidos carboxílicos, eventualmente hidratados, assim como as formas de quelato deste metal. O acetato e o acetil-acetonato são particularmente convenientes. Estes catalisadores são empregados em quantidades muito pequenas, da ordem de 0,05 a 1,5 gramas por agrupamento molar HOOC-CH=CH-CO-NH- e, de preferência, da ordem de 0,1 a 0,8 grama.

Nesta terceira operação, a temperatura não é crítica e apenas tem incidência sobre a cinética da reacção. Esta temperatura pode, por exemplo, estar compreendida entre 40° e 150° C e, de preferência, entre 60° e 80° C. No fim desta fase, o dissolvente é eliminado por destilação sob vazio e obtém-se o produto bruto da reacção que tem o aspecto de um óleo.

De acordo com uma modalidade muito preferida de realização da presente invenção, o processo que se acaba de citar aplica-se bem, a partir de metaminofenol, para a preparação dos compostos que compreendem misturas à base de:



4.

alil-fenil] -maleimida + N-[3-(met)alilóxi-6-(met)alil-fenil]-maleimida + eventualmente, N-[3-(met)alilóxi-4,6-di-(met)alil-fenil] - maleimida.

De salientar que, partindo de orto-aminofenol, se preparam compostos que compreendem misturas à base de:

N- [2-(met)alilóxi-fenil] -maleimida + N- [2-(met)alilóxi-3-(met)-alil-fenil] -maleimida + N [2-(met)alilóxi-5-(met)alil-fenil]-maleimida + eventualmente, N- [2-(met)alilóxi-3,5-di-(met)alil-fenil]-maleimida.

De salientar ainda que, partindo de para-aminofenol, se obtêm compostos que compreendem misturas à base de:

N- [4-(met)alilóxi-fenil] -maleimida + N- [4-(met)alilóxi-3-(met)-alil-fenil] -maleimida + eventualmente, N- [4-(met)-alilóxi-3,5-di-(met)alil-fenil]- maleimida.

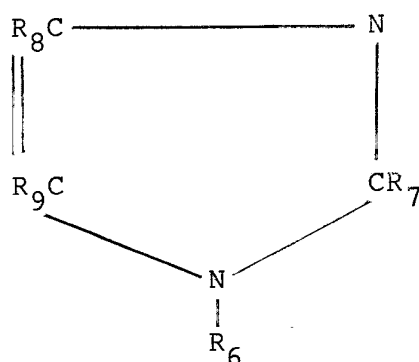
Tratando-se do reagente opcional (c₃), este é escolhido entre as vinil-piridinas, a N-vinil-pirrolidona, o isocianurato de alilo e o vinil-tetra-hidrofurano.

Relativamente à quantidade do reagente facultativo (c), ela representa, geralmente, menos de 60% e, de preferência, entre 5 e 50% do peso total dos reagentes (a) e (b).

A reactividade dos constituintes (a), (b) e, eventualmente, (c) do meio de polimerização de acordo com a presente invenção pode ser aumentada, por exemplo, quando as aplicações que se têm em vista requerem a realização das operações de moldação por injeção em máquina, por adição do catalisador (d) de tipo de imidazol.

O composto de imidazol (d) opcional corresponde à fórmula geral

4.



(VII)

na qual os símbolos R_6 , R_7 , R_8 e R_9 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio, um radical alquilo ou alcóxi com um até vinte átomos de carbono, vinilo, fenilo e nitro, podendo R_8 formar com R_9 e os átomos de carbono aos quais estão ligados um ciclo único como, por exemplo, um ciclo benzénico, podendo R_6 representar igualmente um grupo carbonilo ligado a um segundo ciclo de imidazol.

Como exemplos específicos de compostos de imidazol (d), podem citar-se de maneira particular o imidazol ou glioxalina, o 1-metil-imidazol, o 2-metil-imidazol, o 1,2-dimetil-imidazol, o 1-vinil-imidazol, o 1-vinil-2-metil-imidazol, o benzimidazol, o carbonil-di-imidazol.

O composto de imidazol opcional é utilizado em quantidades catalíticas. De acordo com a natureza do composto de imidazol e consoante a velocidade de polimerização pretendida na fase de realização prática, utiliza-se o composto de imidazol numa taxa que se situa dentro do intervalo que vai de 0,01 a 1% em peso em relação ao conjunto dos reagentes (a) + (b) + eventualmente (c) e, de preferência, compreendida entre 0,05 e 0,5%.

Os polímeros de acordo com a presente invenção podem ser preparados por aquecimento directo da bis-imida ou das bis-imidas (a), do reagente aminado (b) e, eventualmente, do reagente (c) e, caso seja necessário, do composto de imidazol (d), pelo menos até à obtenção de uma mistura líquida homogénea. A temperatura pode variar em função do estado físico dos compostos em presença, mas situa-se,

geralmente, entre 50° e 300 °C. É vantajoso misturar e manter os compostos iniciais no estado de mistura íntima antes e durante o aquecimento, com o auxílio, por exemplo, de uma boa agitação. Quando se utiliza o composto de imidazol (d), este é, de preferência, adicionado, no início, à mistura reaccional bem agitada que contém os reagentes (a) e/ou (b). Quando este composto é particularmente activo, para evitar o seu encapsulamento na rede de polímero formada, é desejável adicioná-lo juntamente com o dissolvente ou com o diluente compatível com o meio reaccional; verificou-se que podia ser interessante utilizar, como dissolvente ou diluente, um dos líquidos orgânicos polares de que se fala mais adiante.

A preparação dos polímeros de acordo com a presente invenção pode também efectuar-se por aquecimento da mistura dos reagentes no seio de um diluente orgânico que é líquido pelo menos numa parte do intervalo de 50° - 250° C. Entre esses diluentes, podem mencionar-se, em particular, hidrocarbonetos aromáticos, como os xilenos e o tolueno; hidrocarbonetos halogenados como os clorobenzenos; dissolventes polares, como o dioxano, o tetra-hidrofurano e o óxido de dibutilo, a dimetil-formamida, o sulfóxido de dimetilo, a N-metil-pirrolidona, a dimetil-acetamida, a ciclo-hexanona, o metil-glicol e a metil-etil-cetona.

As soluções ou suspensões de polímeros podem ser utilizadas tal qual para numerosas utilizações; podem igualmente isolar-se os polímeros, por exemplo, por filtração, eventualmente após precipitação por meio de um diluente orgânico miscível com o dissolvente utilizado. Neste contexto, pode utilizar-se vantajosamente um hidrocarboneto cujo ponto de ebulição não ultrapasse apreciavelmente os 120°C.

Deve compreender-se que as propriedades dos polímeros de acordo com a presente invenção podem variar numa larga medida, em função, nomeadamente, da natureza exacta dos reagentes utilizados, das proporções de reagentes escolhidas e das condições precisas de temperatura adoptadas dentro do intervalo anteriormente mencionado. Pelo que diz respeito aos polímeros obtidos, estes podem ser polímeros endurecidos, insolúveis nos dissolventes usuais, tais como, por exemplo, os compostos citados no parágrafo anterior e que não apresentam

um amolecimento notável abaixo da temperatura à qual começam a degradar-se.

Mas estes polímeros podem igualmente apresentar-se sob a forma de pré-polímeros (P) solúveis nos dissolventes orgânicos polares e possuindo um ponto de amolecimento a uma temperatura inferior a 200°C . (Em geral, este ponto de amolecimento está compreendido entre 50°C e 150°C). Estes pré-polímeros podem ser obtidos em massa, aquecendo a mistura dos reagentes até à obtenção de um produto homogéneo ou pastoso, com uma temperatura geralmente compreendida entre 50°C e 180°C , durante um intervalo de tempo que pode ir desde alguns minutos até algumas horas, sendo esta duração tanto mais breve quanto mais elevada for a temperatura adoptada. Antes de se submeter a mistura dos reagentes a aquecimento, é vantajoso também obter, por agitação, uma mistura íntima prévia. Neste caso, existe também um método preferido para obtenção do composto de imidazol (d) e trata-se do indicado mais adiante, a propósito da preparação directa de polímeros endurecidos. A preparação dos polímeros pode igualmente efectuar-se em suspensão ou em solução no seio de um diluente que é líquido pelo menos numa parte do intervalo de $50^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$.

No caso de se escolher a utilização do reagente opcional (c), é preciso notar que estes pré-polímeros (P) podem igualmente obter-se formando, a partir da bis-imida ou das bis-imidas (a) e do reagente (c), um pré-polímero (PP) que é em seguida feito reagir com o reagente aminado (b) e, em caso de necessidade, com o composto de imidazol (d). Pode igualmente preparar-se previamente um pré-polímero (p'p') aquecendo a mistura de reagente aminado (b), de reagente (c) e, caso seja necessário, do composto de imidazol (d) e, depois, fazendo reagir esta mistura com a bis-imida ou as bis-imidas (a), para se obter o pré-polímero (P).

As condições de temperatura e de duração da reacção utilizadas para a preparação dos pré-polímeros (PP) ou (p'p') e para a sua transformação em pré-polímeros (p) são as indicadas mais adiante, a propósito da preparação dos pré-polímeros (P) por mistura directa dos reagentes (a), (b) e, eventualmente, (c) com o composto de imidazol (d), caso este seja necessário.

Os pré-polímeros (P) podem ser utilizados no estado de massa líquida, sendo suficiente um simples vazamento a quente para a formação e a realização de objectos moldados. Pode-se também, após arrefecimento e moagem, utilizá-los sob a forma de pós, que se prestam de maneira notável para a realização das operações de moldação por compressão, eventualmente na presença de cargas com a forma de pós, de esferas, de grânulos, de fibras ou de palhetas. Sob a forma de suspensões ou de soluções, os pré-polímeros (p) podem ser utilizados para a realização de revestimentos ou de artigos intermédios pré-impregnados, cuja armadura pode ser constituída por matérias fibrosas à base de silicato ou de óxido de alumínio ou de zircónio, de carbono, de grafite, de boro, de amianto ou de vidro. Podem também utilizar-se estes pré-polímeros (P) para a obtenção de materiais celulares, após incorporação de um agente porogénico, tal como, por exemplo, azo-dicarbonamida.

Numa segunda fase, os pré-polímeros (P) podem ser endurecidos por aquecimento até temperaturas da ordem de 300° C, geralmente compreendidas entre 150° e 300° C; durante o endurecimento, pode efectuar-se uma formação complementar eventualmente sob vazio ou sob uma pressão superior à atmosférica, podendo estas operações ser igualmente consecutivas.

No caso de se ter escolhido utilizar o reagente opcional (c), não se sai do âmbito da presente invenção se se prepararem límeros de acordo com a presente invenção que não se encontrem sob a forma de pré-polímeros (P), utilizando uma mistura íntima de pré-polímero (PP), de reagente aminado (b) e, caso seja necessário, de composto de imidazol (d) ou uma mistura íntima de pré-polímero (p'p') e de bis-imida ou de bis-imidas (a) que se aquece em massa nas condições descritas anteriormente.

Os polímeros de acordo com a presente invenção interessam aos domínios da indústria que requerem materiais dotados de boas propriedades mecânicas e eléctricas, assim como de uma grande inércia química a temperaturas compreendidas entre 200° e 300° C. A título de exemplo, eles convêm especialmente para a fabricação de isolantes em placas ou tubulares para transformadores eléctricos,

4.

de suportes de circuitos impressos, de pinhões de ataque, de varetas, etc. Os artigos pré-impregnados podem ser utilizados para a realização das peças que têm formas e funções variadas em numerosas indústrias, por exemplo, na indústria aeronáutica. Estas peças, designadas estratificados, que podem ser peças de revolução, são obtidas por placagem de diversas camadas de pré-impregnados sobre uma forma ou um suporte.

Podem utilizar-se também os pré-impregnados como reforços ou como meio de reparação de peças deterioradas. É também possível conceber peças de acordo com as técnicas de enrolamento filamentar com ou sem suporte. É também possível realizar a moldação por injeção ou a pultrusão. Recorda-se que para fazer, por exemplo, objectos moldados, é possível partir-se quer da mistura de reagentes, quer de um pré-polímero (p). Quando se parte directamente da mistura dos reagentes, confere-se a esta mistura a forma do objecto pretendido e efectua-se em seguida o endurecimento por aquecimento. Quando se parte do pré-polímero (P), ele pode ser moldado por simples vazamento a quente ou por injeção e provocar-se em seguida o seu endurecimento por aquecimento.

Os Exemplos seguintes são apresentados a título ilustrativo mas não limitativos:

Exemplo 1

Em um reactor de vidro, munido de uma tubuladora lateral e de um agitador do tipo de âncora, introduzem-se, à temperatura ambiente:

- 76 gramas (0,212 mole) de N,N'- 4,4'-difenil-metano-bis-maleimida; e
- 24 gramas (0,085 mole) de 4,4'-diamino-3,3'-dietil-5,5'-dimetil-difenil-metano (a relação r é igual a 2,5/1).

Mergulha-se o reactor em um banho de óleo pré-aquecido a 160° C e deixa-se reagir assim durante quarenta e cinco minutos, trabalhando nos cinco últimos minutos sob uma pressão reduzida de

13,3 . 10² Pa.

Vaza-se em seguida a massa reaccional em um molde pré-aquecido a 150° C. Podem assim preparar-se placas com as dimensões de 140 x 100 x 4 mm, que são submetidas ao seguinte ciclo de cozedura:

- . 100 minutos entre 150° e 200° C;
- . 18 horas a 250° C; e
- . 2 horas entre 250° e 25° C.

Depois da desmoldação, as placas à base de polímero endurecido são cortadas para se obterem amostras com as dimensões de 30 x 7 x 4 milímetros, nas quais se mede a resistência à ruptura (Rf) e o módulo (Mf) em flexão (aparelho Instron, com a distância entre apoios igual a 25,4 milímetros).

A título de ensaio comparativo, reproduziram-se as operações descritas antes, mas utilizando os seguintes reagentes :

- 147,4 gramas (0,412 mole) de N,N'-4,4'-difenil-metano-bis-maleimida; e
- 32,6 gramas (0,165 mole) de 4,4'-diamino-difenil-metano (a relação r é igual a 2,5/1).

Estes reagentes são introduzidos no decurso de quatro minutos no reactor pré-aquecido a 160° C. A massa obtida é homogénea. Elimina-se em seguida os gases durante um minuto e depois deixa-se reagir a 160° C durante nove minutos suplementares.

Os valores das propriedades em flexão encontram-se reunidos no quadro seguinte:

	Resistência à flexão (MPa)				Módulo à flexão (MPa)			
	inicial		depois de 1000 horas a 250°C		inicial		depois de 1000 horas a 250°C	
	a 25°C	a 250°C	a 25°C	a 250°C	a 25°C	a 250°C	a 25°C	a 250°C
EXEMPLO 1	119	53	138	70	3120	1900	3400	2800
ENSAIO	226	93,2	159	135	3400	1500	3200	2500

Por outro lado, mediram-se os tempos de gelificação dos pré-polímeros obtidos de acordo com o Exemplo 1 e utilizando o ensaio comparativo descrito. O tempo de gelificação é medido em cada caso sobre 10 gramas de mistura dos pós de bis-imida e de diamina, com o auxílio de um aparelho Sunshine; o tempo zero é definido no momento em que se mergulha um tubo contendo a mistura dos pós num banho termostatzado à temperatura da medida. Os resultados são os seguintes :

- tempo de gelificação a 160°C do pré-polímero de acordo com o Exemplo 1 = 100 minutos;
- tempo de gelificação a 160°C do pré-polímero de acordo com o ensaio comparativo = 15 minutos.

Exemplos 2 a 5

Em um reactor de vidro, munido de agitador de tipo âncora, introduzem-se, à temperatura ambiente, 1,83 gramas (0,006 mole) de 4,4'-diamino-3,3'-dietil-5,5'-dimetil-difenil-metano e quantidades variáveis de imidazol (Exemplo 2 = ausência de imidazol; Exemplo 3 = 0,005 grama de imidazol; Exemplo 4 = 0,010 grama de

imidazol; e Exemplo 5 = 0,015 grama de imidazol).

Homogeneiza-se a mistura reaccional durante trinta segundos a 160° C. Arrefece-se a massa reaccional e introduzem-se 8,17 gramas (0,022 mole) de N,N'-4,4'-difenil-metano-bis-maleimida (a relação r é igual a 3,6/1). Mergulha-se de novo o reactor num banho a 160° C e determina-se com um aparelho Sunshine o tempo que a mistura reaccional demora a gelificar a partir deste instante.

EXEMPLO	% em peso de imidazol	Tempo de gelificação a 160° C
2	0	100 min
3	0,05	43 min
4	0,10	22,7 min
5	0,15	10,7 min

É evidente que os pré-polímeros de acordo com a presente invenção oferecem; de acordo com a taxa de catalisador, uma larga margem de reactividade e é possível ajustar facilmente esta reactividade ao valor pretendido, de acordo com as utilizações previstas. Podem, portanto, utilizar-se os pré-polímeros obtidos tanto para a realização de objectos que necessitam de tempos de reacção muito curtos (por exemplo, injeccção à máquina), como também para utilizações que necessitam de tempos de reacção médios a longos (por exemplo, indução "hot melt"; injeccção em reforços compactos constituídos por fibras entrançadas em várias direcções).

Exemplo 6

No reactor do Exemplo 1, introduzem-se, à temperatura ambiente, 19,9 gramas (0,064 mole) de 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra-etil-difenil-metano e 0,15 grama de imidazol.

Mergulha-se o reactor num banho de óleo pré-aquecido a 160°C e homogeneiza-se a massa reaccional durante quatro minutos.

Incorporam-se então, no decurso de três minutos, 80,1 gramas (0,224 mole) de N,N'-4,4'-difenil-metano-bis-maleimida (a relação r é igual a 3,5/1). Em seguida, aplica-se uma pressão reduzida de 2600 pa, durante três minutos. Deixa-se reagir a massa reaccional ainda durante cinco minutos. O pré-polímero assim obtido é seguidamente vazado, moldado, endurecido e ensaiado como se indicou antes no Exemplo 1.

Resultados dos ensaios de flexão realizados em amostras de polímero endurecido :

- a 25°C : $R_f = 140\text{ Mpa}$

$M_f = 3100\text{ Mpa}$

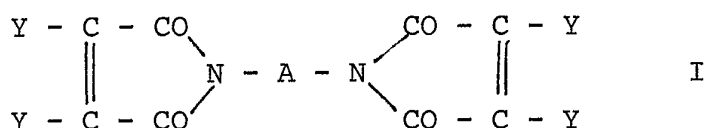
- a 250°C : $R_f = 53\text{ MPa}$

$M_f = 2000\text{ Mpa}.$

R e i v i n d i c a ç õ e s

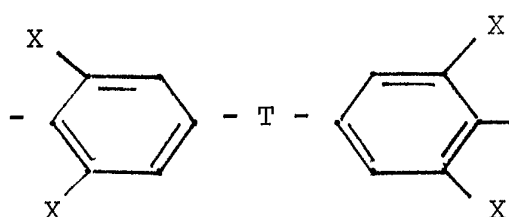
1.- Processo para a preparação de polímeros com grupos imida, caracterizado pelo facto de se fazer reagir a uma temperatura compreendida entre 50°C e 300°C:

a) uma N,N'-bis-imida ou uma associação de várias bis-imidas de fórmula geral

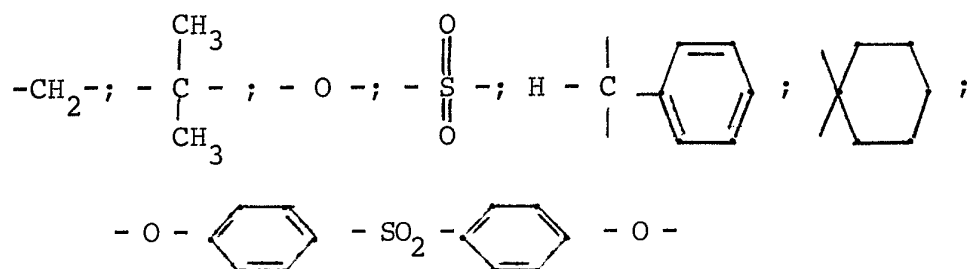


na qual

- . os símbolos Y, iguais ou diferentes representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou de cloro ou o grupo CH₃; e
- . o símbolo A representa um radical bivalente escolhido entre radicais ciclo-hexileno, fenileno, 4-metil-1,3-fenileno, 2-metil-1,3-fenileno, 5-metil-1,3-fenileno, 2,5-di-*tert*-butil-3-metil-1,4-fenileno e os radicais de fórmula geral



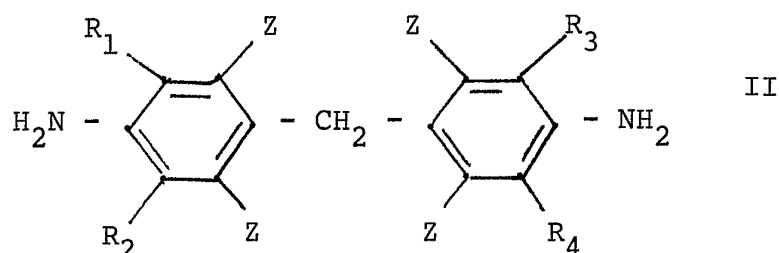
na qual o símbolo T representa uma ligação de valência simples ou um grupo



e os símbolos X, iguais ou diferentes representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo;

b) uma ou várias diaminas biprimárias estericamente impedidas escolhidas no grupo formado por:

i - diaminas de fórmula geral

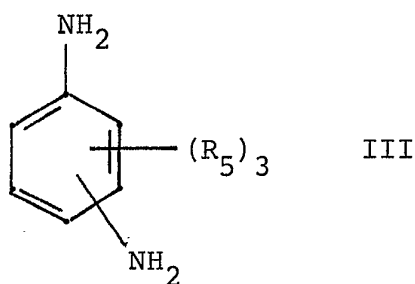


na qual

. os símbolos R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical metilo, etilo, propilo ou isopropilo, e

. os símbolos Z, iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um átomo de cloro;

ii - diaminas de fórmula geral



na qual

. os radicais amino estão em posição meta ou para, um em relação ao outro,

. os símbolos R_5 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical metilo, etilo, propilo ou isopropilo;

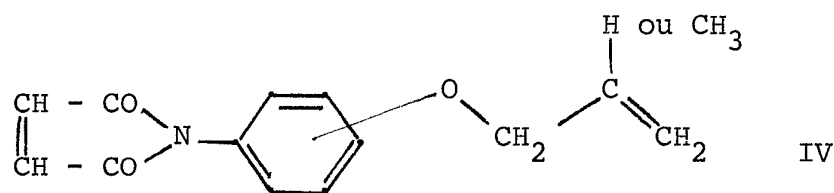
c) eventualmente um ou vários monômeros diferentes de uma

bis-imida de fórmula geral (I) e comportando uma ou várias ligações duplas carbono-carbono polimerizáveis; e

d) eventualmente um composto do tipo de imidazol.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o reagente c), quando se utiliza um destes compostos, consistir nas seguintes substâncias:

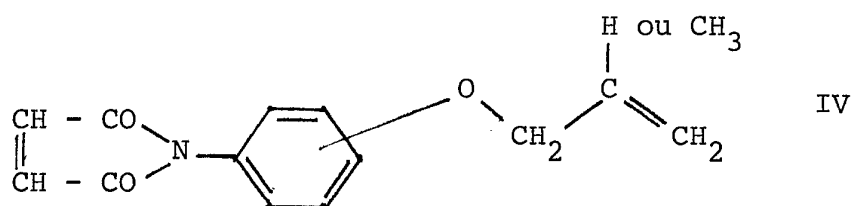
c₁) um ou vários monómeros de fórmula



na qual o radical aliloxi ou metaliloxi está na posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do ciclo benzênico ligado ao azoto;

c₂) um composto compreendendo:

- uma mistura de um monómero de fórmula

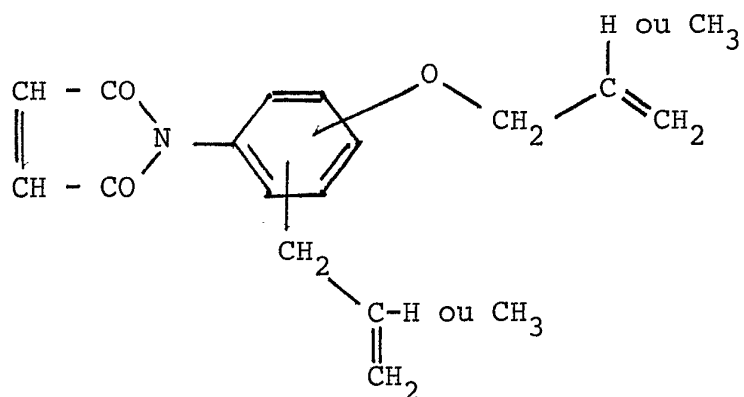


na qual o radical aliloxi ou metaliloxi está na posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do ciclo benzênico ligado ao azoto,

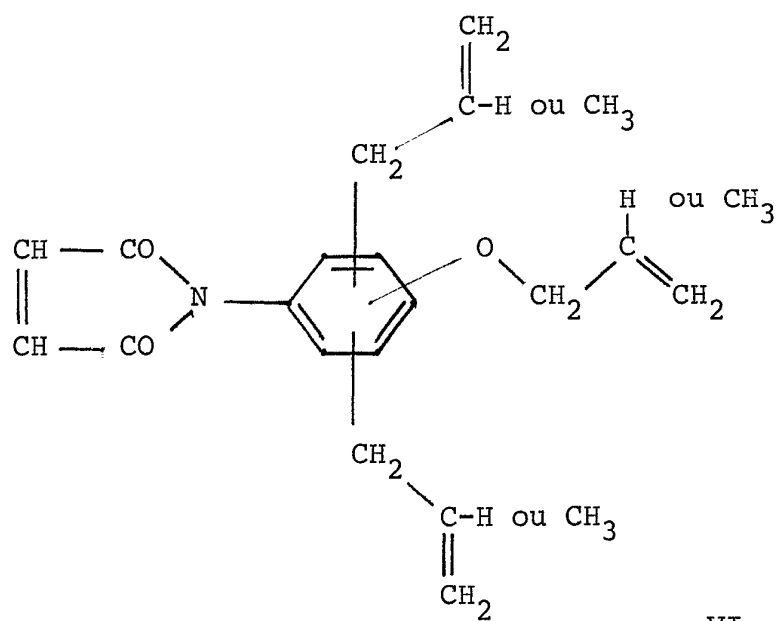
- com:

. pelo menos um derivado monossustituído de fórmula

...

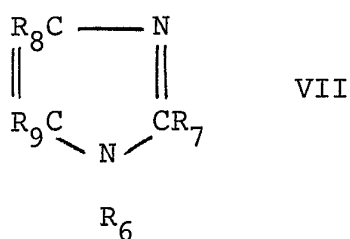


. e eventualmente um ou vários derivados dissustituídos de fórmula



c₃) um ou vários heterociclos substituídos.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de o derivado de imidazol d), quando se utiliza, possuir a fórmula geral



na qual

os símbolos R_6 , R_7 , R_8 e R_9 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um radical alquilo ou alcoxi com 1 a 20 átomos de carbono, vinilo ou nitro, podendo o símbolo R_8 formar com o símbolo R_9 e com os átomos de carbono a que estão ligados um ciclo único como por exemplo um ciclo benzênico e podendo o símbolo R_6 representar igualmente um grupo carbonilo ligado a um segundo ciclo de imidazol.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de as quantidades de N',N-bis-imida ou de N',N-bis-imidas (a) e de diamina ou diaminas estericamente impedidas b) serem escolhidas de tal maneira que a relação r:

$$r = \frac{\text{número de moles de bis-imida ou bis-imidas a)}}{\text{número de moles de diamina ou diaminas b)}}$$

ficar compreendida entre 1,1/1 e 20/1 e, de preferência, entre 2/1 e 5/1.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a quantidade do reagente facultativo c) representar geralmente menos de 60 % e, de preferência, entre 5 e 50 % do peso total dos reagentes a) e b).

6.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se utilizar uma proporção de imidazol compreendida dentro do intervalo de 0,01 a 1 % em peso em relação ao conjunto dos reagentes a) + b) + eventualmente c) e, de preferência, de 0,05 a 0,5 %.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se prepararem os polímeros sob a forma de polímeros endurecidos, insolúveis nos dissolventes usuais e que não apresentam um amolecimento digno de nota a qualquer temperatura inferior àquela a que eles começam a degradar-se.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se prepararem os polímeros sob a forma de pré-polímeros termoendurecíveis (P) solúveis nos dissolventes orgânicos polares e possuindo um ponto de amolecimento a uma temperatura inferior a 200°C.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se aquecer a mistura dos reagentes a uma temperatura compreendida entre 50°C e 180°C para se formar num primeiro tempo um pré-polímero (P) e de se provocar depois o endurecimento do pré-polímero (P) mediante aquecimento a uma temperatura compreendida entre 150°C e 300°C.

10.- Processo para a preparação de polímeros termoendurecíveis (P) de acordo com as reivindicações 1 a 6 e 8, caracterizado pelo facto de se aquecer directamente a mistura dos reagentes a uma temperatura compreendida entre 50°C e 180°C até à obtenção de um produto homogêneo líquido ou pastoso.

11.- Processo para a fabricação de objectos moldados, de revestimentos, de artigos com estrutura celular e de materiais compósitos reforçados e impregnados, caracterizado pelo facto de se utilizar os polímeros obtidos de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, nas fases de moldação e de impregnação respectivas dos moldes e das placas.

Lisboa, 16 de Dezembro de 1987

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

4.

R E S U M O

"Processo para a preparação de polímeros com grupos imida a partir de diaminas impedidas estericamente"

A presente invenção refere-se a novos polímeros termo-estáveis que compreendem grupos imida.

Mais precisamente, estes polímeros são obtidos mediante reacção a uma temperatura compreendida entre 50°C e 300°C de:

- a) uma ou várias N,N'-bis-imidas maleicas,
- b) uma ou várias diaminas biprimárias estericamente impedidas do tipo 4,4'-diamino-3,3', 5,5'-tetralquil-difenilmetano ou 1,3- ou 1,4-diamino-trialquilbenzeno,
- c) eventualmente um ou mais monómeros diferentes de bis-imida e comportando uma ou várias ligações duplas carbono-carbono polimerizáveis e
- d) eventualmente um composto do tipo de imidazol.

Estes polímeros são utilizados nomeadamente para a realização de objectos moldados, estratificados e artigos com estrutura celular.

Lisboa, 16 de Dezembro de 1987

○ Agente Oficial da Propriedade Industrial

