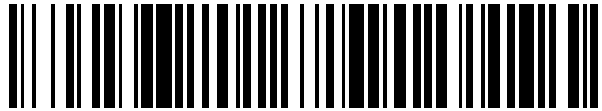


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 051**

51 Int. Cl.:

C08F 22/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10753962 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2417168**

54 Título: **Composiciones de prepolímero de polimaleimida resistentes al ácido fosfórico**

30 Prioridad:

17.03.2009 US 160830 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2015

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS AMERICAS
LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**TIETZE, ROGER y
NGUYEN, YEN-LOAN**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 530 051 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

COMPOSICIONES DE PREPOLÍMERO DE POLIMALEIMIDA RESISTENTES AL ÁCIDO FOSFÓRICO**DESCRIPCIÓN**

5 Declaración relativa a investigación o desarrollo financiado por el gobierno federal

No aplicable.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de prepolímero de polimaleimida avanzadas resistentes al ácido fosfórico y a productos, tales como productos preimpregnados, producidos a partir de las mismas. Las composiciones de prepolímero de polimaleimida avanzadas resistentes al ácido fosfórico incluyen: (i) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance (*advancement reaction*) de una poliimida y un alqueniifenol o éter de alqueniifenol en presencia de un catalizador de amina; (ii) un disolvente; y (iii) un heteropoliácido.

Antecedentes de la invención

20 Las bismaleimidas pueden usarse como materiales de partida para la fabricación de productos de poliadición y polimerización. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 3.658.764 da a conocer productos de poliadición producidos a partir de aminas y bismaleimidas insaturadas; la patente estadounidense n.º 3.741.942 describe la fabricación de productos de poliadición a partir de bismaleimidas y ditioles orgánicos; las patentes estadounidenses n.ºs 4.038.251 y 4.065.433 describen la reacción de bismaleimidas con fenoles polihidroxilados y alcoholes polihidroxilados en presencia de un catalizador para formar los productos de poliadición; y la patente estadounidense n.º 4.100.140 describe productos de poliadición preparados a partir de bismaleimidas y alqueniifenoles o éteres de alqueniifenol.

30 Debido a su estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas, los productos de poliadición producidos a partir de bismaleimidas pueden usarse en diversas aplicaciones de productos preimpregnados. Un producto de poliadición de este tipo, suministrado como polvo, es el producto de reacción de bismaleimidodifenilmetano y metilendianilina. El producto de poliadición en polvo puede disolverse entonces en un disolvente de alto punto de ebullición, tal como N-metilpirrolidona, para su uso en productos preimpregnados. Sin embargo, la estabilidad de una disolución de este tipo está limitada debido a la precipitación que se produce rápidamente y al aumento de la viscosidad tras dejarla estar. Por tanto, la formulación de la disolución debe producirse inmediatamente antes de su uso.

35 Se han observado mejoras en las disoluciones y productos de poliadición dados a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 5.189.128 y 5.637.387. La patente estadounidense n.º 5.189.128 da a conocer un producto de poliadición producido a partir de la reacción de polimaleimida y alqueniifenol o éter de alqueniifenol en presencia de cantidades molares específicas de un catalizador básico durante determinados tiempos de reacción y a determinadas temperaturas de reacción. El producto resultante presenta solubilidad mejorada en el disolvente de menor punto de ebullición metil etil cetona y estabilidad en almacenamiento mejorada tal como se prueba por una ausencia de precipitación. Una mejora adicional en la estabilidad en almacenamiento se describe en la patente estadounidense n.º 5.637.387 en la que se añade fenotiazina o hidroquinona una vez que ha reaccionado la polimaleimida con el alqueniifenol o éter de alqueniifenol.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de producto de poliadición mejorada que presente resistencia a ácidos, y en particular, al ácido fosfórico, sin ningún efecto adverso sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los productos preimpregnados preparados a partir de la misma.

Sumario de la invención

50 La presente invención se refiere a una composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico que comprende:

55 (a) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance de una poliimida y un alqueniifenol y/o éter de alqueniifenol o mezcla de los mismos en presencia de un catalizador de amina;

(b) un disolvente; y

60 (c) un heteropoliácido.

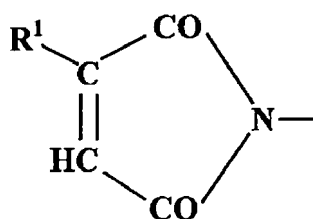
La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico puede prepararse haciendo reaccionar a una temperatura elevada una poliimida y un alqueniifenol, un éter de alqueniifenol o mezcla de los mismos, en presencia de un catalizador de amina para formar el prepolímero de polimaleimida, retirando sustancialmente todo el catalizador de amina; y añadiendo posteriormente un disolvente y un heteropoliácido. En otra realización, puede prepararse una estructura preimpregnada o laminada curando un material textil o fibra

impregnado con la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

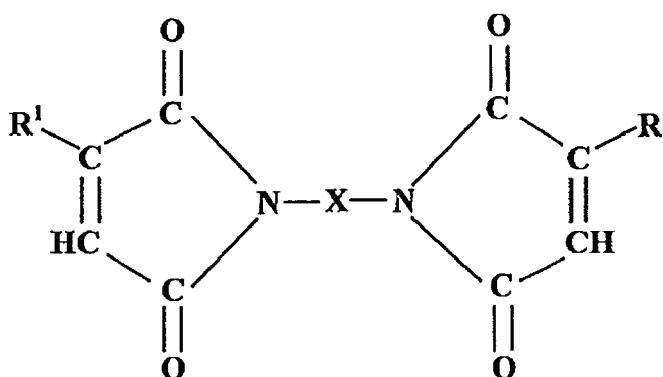
La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico incluye en general (i) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance de una poliimida y un alquenilfenol, éter de alquenilfenol o mezcla de los mismos en presencia de un catalizador de amina; (ii) un disolvente; y (iii) un heteropoliácido. Se ha descubierto sorprendentemente que la adición de disolvente y heteropoliácido al prepolímero de polimaleimida permite que el prepolímero presente resistencia a entornos ácidos, especialmente entornos ácidos con ácido fosfórico altamente concentrado. La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico de la presente invención puede exponerse a entornos ácidos a temperatura ambiente o temperaturas incluso superiores a la temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado sin presentar efectos adversos. Por "temperatura ambiente" quiere decirse una temperatura de aproximadamente 20°C.

Las poliimidas aplicables contienen al menos dos radicales de fórmula

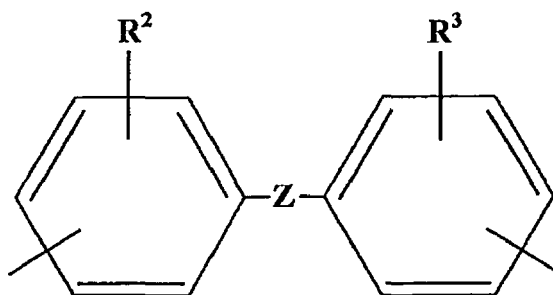


en la que R¹ es hidrógeno o metilo.

En otra realización, la poliimida es una polimaleimida, preferiblemente una bismaleimida de fórmula



en la que R¹ es hidrógeno o metilo y X es -C_nH_{2n}- con n = de 2 a 20, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, fenileno, naftaleno, xileno, ciclopentileno, 1,5,5-trimetil-1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,4-bis-(metileno)-ciclohexileno, o grupos de fórmula (a)

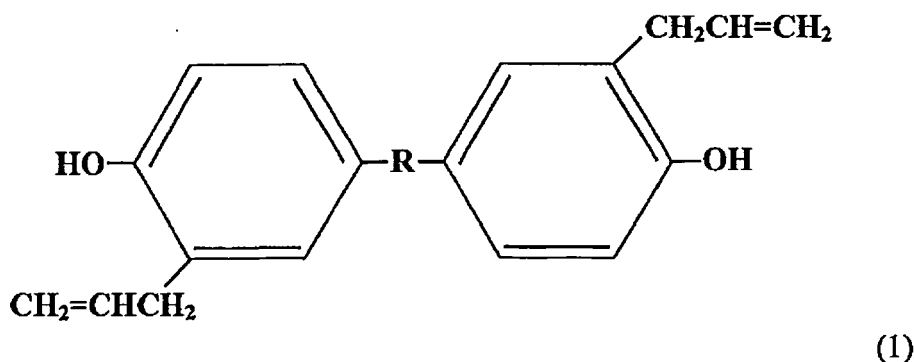


en la que R² y R³ son independientemente cloro, bromo, metilo, etilo o hidrógeno y Z es un enlace directo, metileno, 2,2-propilideno, -CO-, -O-, -S-, -SO- o -SO₂-. Preferiblemente, R¹ es metilo, X es hexametileno, trimetilhexametileno, 1,5,5-trimetil-1,3-ciclohexileno o un grupo de fórmula (a) indicada en la que Z es metileno, 2,2-propilideno u -O- y R² y R³ son hidrógeno.

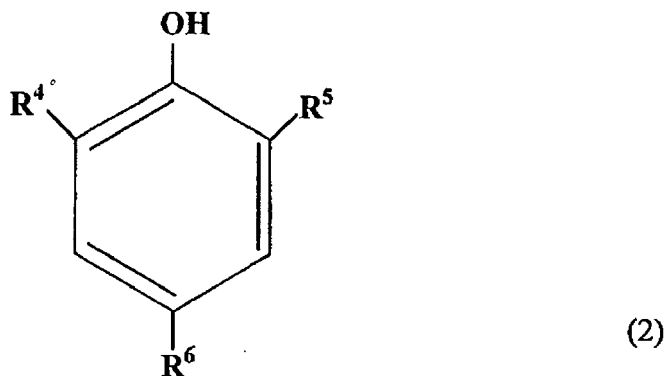
Los ejemplos de poliimidas incluyen: N,N'-etilen-bismaleimida, N,N'-hexametilen-bismaleimida,

N,N'-m-fenilen-bismaleimida, N,N'-p-fenilen-bismaleimida, N,N'-4,4'-difenilmetano-bismaleimida,
 N,N'-4,4'-3,3'-dicloro-difenilmetano-bismaleimida, N,N'-4,4'-(difenileter)-bismaleimida,
 N,N'-4,4'-di-fenilsulfona-bismaleimida, N,N'-4,4'-dicrolohexilmetano-bismaleimida,
 N,N'- α ,4,4'-dimetilenciclohexano-bismaleimida, N,N'-m-xilen-bismaleimida, N,N'-p-xilen-bismaleimida,
 5 N,N'-4,4'-difenilciclohexano-bismaleimida, N,N'-m-fenilen-biscitraconimida, N,N'-4,4'-difenilmetano-biscitraconimida,
 N,N'-4,4'-2,2-difenilpropano-bismaleimida, N,N'- α ,1,3-dipropilen-5,5-dimetil-hidantoin-bismaleimida,
 N,N'-4,4'-difenilmetano-bisitaconimida, N,N'-p-fenilen-bisitaconimida, N,N'-4,4'-difenilmetano-bisdimetilmaleimida,
 N,N'-4,4'-2,2'-difenilpropano-bisdimetilmaleimida, N,N'-hexametilen-bisdimetilmaleimida,
 10 N,N'-4,4'-(difenileter)-bisdimetilmaleimida y N,N'-4,4'-difenilsulfona-bisdimetilmaleimida.

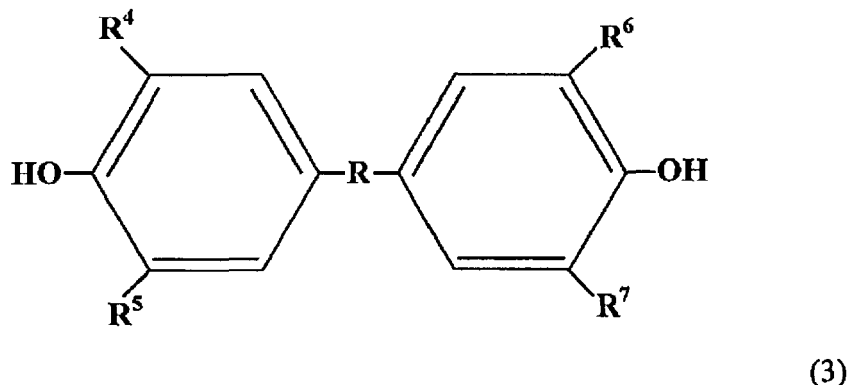
Los alquenilfenoles y éteres de alquenilfenol aplicables pueden incluir alilfenoles, metalilfenoles o éteres de los mismos. Preferiblemente, el alquenilfenol y éter de alquenilfenol es un compuesto de fórmulas (1)-(4):



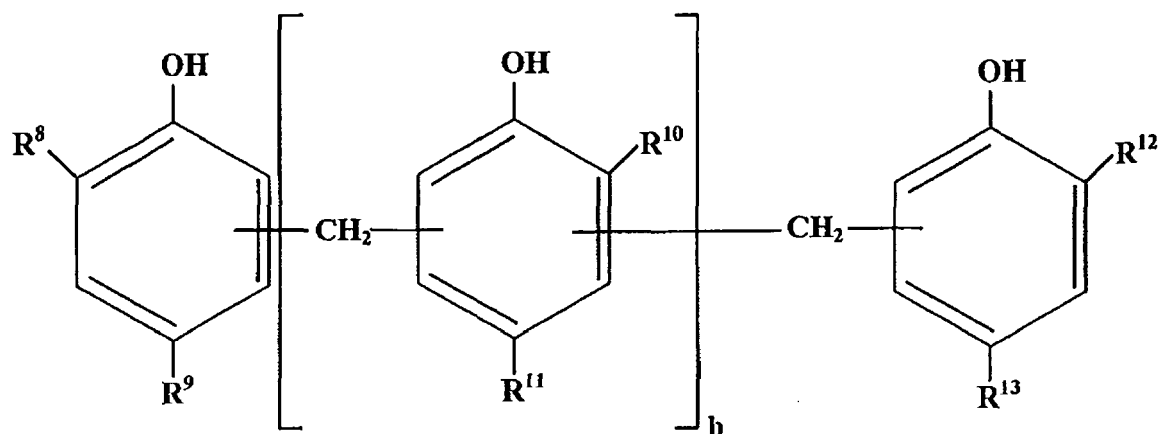
15 en la que R es un enlace directo, metileno, isopropilideno, -O-, -S-, -SO- o -SO₂;



20 en la que R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o un alquenilo C₂-C₁₀, preferiblemente un alilo o propenilo, con la condición de que al menos uno de R⁴, R⁵ o R⁶ sea un alquenilo C₂-C₁₀;



25 en la que R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente hidrógeno o un alquenilo C₂-C₁₀, preferiblemente un alilo o alquenilo, con la condición de que al menos uno de R⁴, R⁵, R⁶ o R⁷ sea un alquenilo C₂-C₁₀ y R se define como en la fórmula (1) y



(4)

en la que R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y alqueno C_2 - C_{10} , preferiblemente alilo o propenilo, con la condición de que al menos uno de R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} sea un alqueno C_2 - C_{10} y b es un número entero desde 0 hasta 10. También es posible usar mezclas de compuestos de fórmulas (1)-(4).

Los ejemplos de compuestos de alquenoilfenol y éter de alquenoilfenol incluyen: O,O'-dialil-bisfenol A, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dialildifenilo, bis(4-hidroxi-3-alilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dialilfenil)propano, O,O'-dimetalil-bisfenol A, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetalildifenilo, bis(4-hidroxi-3-metalilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetalilfenil)-propano, 4-metalil-2-metoxifenol, 2,2-bis(4-metoxi-3-alilfenil)propano, 2,2-bis(4-metoxi-3-metalilfenil)propano, 4,4'-dimetoxi-3,3'-dialildifenilo, 4,4'-dimetoxi-3,3'-dimetalildifenilo, bis(4-metoxi-3-alilfenil)metano, bis(4-metoxi-3-metalilfenil)metano, 2,2-bis(4-metoxi-3,5-dialilfenil)propano, 2,2-bis(4-metoxi-3,5-dimetalilfenil)propano, 4-alilveratrol y 4-metalil-veratrol.

El alquenoilfenol, éter de alquenoilfenol o mezcla de los mismos puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente 0,05 moles y 2,0 moles por mol de poliimida. En otra realización, el alquenoilfenol, éter de alquenoilfenol o mezcla de los mismos puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente 0,1 moles y 1,0 mol por mol de poliimida.

Los catalizadores de amina aplicables incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias o aminas que contienen varios grupos amino de diferentes tipos y compuestos de amonio cuaternario. Las aminas pueden ser o bien monoaminas o bien poliaminas y pueden incluir: dietilamina, tripropilamina, tributilamina, trietilamina, triamilamina, bencilamina, tetrametil-diaminodifenilmetano, N,N-diisobutilaminoacetnitrilo, N,N-dibutilaminoacetnitrilo, bases heterocíclicas, tales como quinolina, N-metilpirrolidina, imidazol, bencimidazol y su homólogos, y también mercaptobenzotiazol. Ejemplos de compuestos de amonio cuaternario adecuados que pueden mencionarse son hidróxido de benciltrimetilamonio y metóxido de benciltrimetilamonio. Se prefiere tripropilamina.

El catalizador de amina puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente el 0,1% y el 10% en peso de catalizador de amina por peso total de los reactantes de avance. En otra realización, el catalizador de amina presente puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente el 0,2% y el 5% en peso de catalizador de amina por peso total de los reactantes de avance.

El método de preparación del prepolímero de polimaleimida incluye combinar la poliimida y el alquenoilfenol y/o éter de alquenoilfenol y calentar la combinación hasta una temperatura de aproximadamente 25°C-150°C hasta que se obtiene un fundido claro. Entonces puede añadirse el catalizador de amina y continuarse la reacción durante una cantidad de tiempo apropiada a una temperatura de aproximadamente 100°C-140°C, con lo cual se retira a vacío todo el catalizador de amina. El grado de avance puede monitorizarse midiendo la viscosidad en estado fundido de la resina usando una escala de 0-100 poises a 125°C y puede oscilar entre 20 y 90 poises para el prepolímero de polimaleimida avanzado. También puede usarse el tiempo de gelificación como un parámetro adicional y refleja el tiempo hasta la formación de gel total determinado a una temperatura de aproximadamente 170°C-175°C y puede oscilar ente 300 segundos y 2000 segundos.

La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico incluye además un disolvente. El disolvente puede ser un disolvente de bajo punto de ebullición (puntos de ebullición de hasta aproximadamente 160°C y preferiblemente de hasta aproximadamente 100°C) incluyendo cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; éteres de glicol y acetatos de éter de glicol tales como monometil éter de propilenglicol, acetato de metil éter de propilenglicol, metil éter de etilenglicol, etil éter de etilenglicol y acetato

de etil éter de glicol; hidrocarburos tales como tolueno y anisol; metoxipropanol; dimetilformamida; y mezclas de los mismos.

5 El disolvente puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente el 10% y el 50% en peso basándose en el peso total de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico. En otra realización, el disolvente puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente el 17,5% y el 40% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 20% y el 30% en peso, basándose en el peso total de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada.

10 La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico incluye además un heteropoliácido. El heteropoliácido es un oxácido con P, As, Si o B como átomos centrales que están conectados con W, Mo o V mediante puentes de oxígeno. Ejemplos de tales ácidos son ácido fosfomolibdotúngstico y ácido arsenomolibdotúngstico. Se prefiere el ácido fosfotúngstico hidratado.

15 El heteropoliácido puede emplearse en un intervalo de entre aproximadamente el 0,0001% y el 10% en peso basándose en el peso total de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico. En otra realización, el heteropoliácido puede combinarse con el disolvente como una disolución al 1%-5% que entonces se emplea en un intervalo de entre aproximadamente el 1% y el 5% en peso, basándose en el peso total de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico.

20 La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico puede prepararse añadiendo el disolvente y el heteropoliácido al prepolímero de polimaleimida al final de la reacción de avance. De este modo se forman composiciones de alto contenido en sólidos, de hasta aproximadamente el 80% en peso, y de baja viscosidad, de 50 centipoises o menos, que son resistentes a ácidos durante días a temperatura ambiente o temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

25 Además de los componentes anteriores, la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico puede mezclarse opcionalmente en cualquier paso antes de curarse con uno o más estabilizadores, extendedores, cargas, agentes reforzantes, pigmentos, materias colorantes, plastificantes, agentes de pegajosidad, cauchos, aceleradores, diluyentes o cualquier mezcla de los mismos.

30 Los estabilizadores que pueden emplearse incluyen: la propia fenotiazina o fenotiazinas sustituidas en C que tienen de 1 a 3 sustituyentes o fenotiazinas sustituidas en N que tienen un sustituyente por ejemplo, 3-metil-fenotiazina, 3-etil-fenotiazina, 10-metilfenotiazina; 3-fenil-fenotiazina, 3,7-difenil-fenotiazina; 3-clorofenotiazina, 2-clorofenotiazina, 3-bromofenotiazina; 3-nitrofenotiazina, 3-aminofenotiazina, 3,7-diaminofenotiazina; 3-sulfonil-fenotiazina, 3,7-disulfonil-fenotiazina, 3,7-ditiocianatofenotiazina; quininas y catecoles sustituidos, naftenato de cobre, dimetilditiocarbonato de zinc y ácido fosfotúngstico hidratado. Los estabilizadores pueden añadirse a la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico en cantidades de aproximadamente el 0,1%-10% en peso basándose en el peso total de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada.

35 Los extendedores, los agentes reforzantes, las cargas, los aceleradores y los pigmentos que pueden emplearse incluyen, por ejemplo: alquitrán de hulla, betún, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de carbono, celulosa, polvo de polietileno, polvo de polipropileno, mica, asbesto, polvo de cuarzo, yeso, trióxido de antimonio, Bentones, aerogel de sílice ("Aerosil"), litopón, barita, dióxido de titanio, eugenol, peróxido de dicumilo, isoeugenol, negro de carbono, grafito y polvo de hierro. También es posible añadir otros aditivos, por ejemplo, agentes antideflagrantes, agentes de control del flujo tales como siliconas, acetato-butirato de celulosa, poli(butirato de vinilo), ceras, estearatos y similares (que también se usan en parte como agentes de desmoldeo) a la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada.

40 Las composiciones de prepolímero de polimaleimida avanzadas resistentes al ácido fosfórico descritas anteriormente son adecuadas en una amplia variedad de usos finales tales como en productos preimpregnados, materiales laminados de diversos grosores, placas de circuito impreso, piezas coladas, materiales compuestos, artículos moldeados, productos adhesivos y recubrimientos.

45 Un producto preimpregnado puede obtenerse impregnando o recubriendo un material de base con la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico. El material de base incluye todos los materiales de base usados para materiales laminados. Los ejemplos de los mismos incluyen diversas telas de vidrio tales como tela de vidrio de clase E, tela de vidrio de clase NE y tela de vidrio de clase D, materiales textiles de fibra inorgánica natural, materiales textiles tejidos y materiales textiles no tejidos obtenidos a partir de fibras de cristal líquido tales como una fibra de poliamida aromática o una fibra de poliéster aromático, materiales textiles tejidos y materiales textiles no tejidos obtenidos a partir de fibras sintéticas tales como una fibra de poli(alcohol vinílico), una fibra de poliéster o una fibra acrílica, materiales textiles no tejidos de fibra natural tales como material textil de algodón, material textil de lino o fieltro, un material textil de fibra de carbono, materiales textiles de tipo de celulosa natural tales como papel kraft, papel de algodón o papel combinado de papel-vidrio y PTFE poroso.

50 En una realización, un material de base de polímero se impregna o recubre con la composición de prepolímero de

polimaleimida avanzada de la presente invención. El material de base de polímero no está limitado especialmente siempre que sea un material textil tejido, un material textil no tejido, una lámina o un cuerpo poroso cada uno de los cuales usa un polímero. Los ejemplos de los mismos incluyen polímeros de cristal líquido tales como polímeros de cristal líquido liotrópicos tipificados por poliamida aromática, polifenilbenzotiazol, polímeros de cristal líquido termotrópicos tipificados por poliéster aromático, poliesteramida, una poliamida, una resina de aramida, éter de polifenileno, sulfuro de polifenileno, polietileno, polipropileno y una fluororresina. El polímero se selecciona apropiadamente dependiendo de una aplicación o rendimiento pretendido según se requiera. Estos polímeros pueden usarse solos o en combinación según se requiera. El grosor del material de base no está limitado especialmente. En general, es de aproximadamente 3 μm a 200 μm .

El procedimiento para producir el producto preimpregnado no está limitado especialmente siempre que pueda combinar la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico y un material de base para producir el producto preimpregnado. En una realización, se proporciona un método en el que la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada descrita anteriormente se impregna o aplica al material de base y luego se calienta, por ejemplo, en un secador, a de 80°C a 200°C durante de 1 a 90 minutos para llevar la composición a la etapa B y producir de este modo el producto preimpregnado. El contenido en resina del producto preimpregnado puede oscilar entre aproximadamente el 30% y el 90% en peso.

También puede obtenerse un material laminado con revestimiento metálico apilando un producto preimpregnado o al menos dos productos preimpregnados, laminando lámina(s) metálica(s), tal(es) como lámina de cobre o lámina de aluminio, sobre las superficies superior e inferior o una superficie del/de los producto(s) preimpregnado(s) apilado(s) y calentando y presurizando el conjunto resultante.

Pueden aplicarse técnicas generales de un material laminado y una placa de múltiples capas para placas de circuito impreso para las condiciones de moldeo del material laminado con revestimiento metálico. Por ejemplo, en general, se usa una prensa de múltiples platinas, una prensa a vacío de múltiples platinas, moldeo continuo, una máquina de moldeo con autoclave, o similar, a una temperatura de entre aproximadamente 100°C y 300°C y una presión de entre aproximadamente 0,2 MPa y 10 MPa, y a un tiempo de calentamiento de aproximadamente 0,1-5 horas. Además, también es posible producir una placa de múltiples capas combinando el producto preimpregnado de la presente invención con una placa de circuito de capa interna que se prepara por separado y moldeando en material laminado el conjunto resultante.

En una realización particular, una estructura preimpregnada o laminada comprende el producto curado de un material de base impregnado o recubierto con una composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico que comprende (i) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance de una poliimida y un alquenilfenol, éter de alquenilfenol o mezcla de los mismos en presencia de un catalizador de amina; (ii) un disolvente; y (iii) un heteropoliácido.

Ejemplos

Ejemplo 1. Este ejemplo ilustra la preparación de una composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico de la presente invención.

Formulación	Partes en peso
N,N'-4,4'-difenilmetanobismaleimida	40 - 45
4,4'-(metiletiliden)bis(2-propenil)fenol	30 - 35
Tripropilamina	0,1 - 1,0
Disolvente	20 - 30
Ácido fosfotúngstico hidratado	0,1 - 1,0

Se cargó 4,4'-(metiletiliden)bis(2-propenil)fenol en un reactor y se colocó a vacío. Se añadió N,N'-4,4'-difenilmetanobismaleimida al reactor y se mezcló con el 4,4'-(metiletiliden)bis(2-propenil)fenol para formar una mezcla de reacción. Se calentó la mezcla de reacción hasta 132°C y luego se colocó a vacío, y tras volverse una disolución de color ámbar claro, se enfrió entonces hasta 100°C. Se añadió tripropilamina a la disolución y se agitó de manera continua durante 30 minutos. Después, se aumentó la temperatura hasta y se mantuvo a 120°C y se colocó la disolución a vacío durante 1,5 horas. Se retiró el vacío y se añadió el disolvente a la disolución y se mantuvo la temperatura a una temperatura de 120°C hasta que se alcanzó una viscosidad de 70-80 poises. Entonces se permitió que la disolución se enfriara hasta 50°C con lo cual se añadió ácido fosfotúngstico hidratado. La composición de prepolímero de polimaleimida avanzada se descargó entonces del reactor y se curó a 177°C durante 90 minutos, luego a 218°C durante cuatro horas.

Entonces se almacenaron, a 200°C, muestras de la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada curada y se expusieron al ácido fosfórico durante un periodo de tiempo y se midieron el cambio dimensional y la pérdida de peso. Los resultados se presentan en la tabla 1:

Tabla 1

Días en almacenamiento	% del cambio en X	% del cambio en Y	% del cambio en Z	% del cambio en peso
1	0,00	-0,57	0,00	-0,27
7	0,00	0,00	0,00	0,05
31	0,00	0,00	0,00	2,40

5 Ejemplo 2. Se realizó un estudio de la estabilidad de formulación para el ejemplo 1 a temperatura ambiente y a -4°C. Se midió inicialmente el tiempo de gelificación de la formulación combinada a 171°C y se midió su viscosidad a temperatura ambiente. Entonces se monitorizó la formulación cada mes hasta la gelificación. Durante el estudio, se sacaron muestras de la formulación y se permitió que se ajustasen a temperatura ambiente antes de recoger los datos de estabilidad. Cuando se almacenó a -4°C, la formulación demostró estabilidad a lo largo de un periodo de 12 meses y por tanto pudo almacenarse a -4°C durante al menos un año. En comparación, cuando se almacenó a 10 temperatura ambiente, la formulación demostró estabilidad a lo largo de un periodo de 6 meses.

15 El contenido dado a conocer anteriormente debe considerarse ilustrativo y no restrictivo, y las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas las modificaciones, mejoras y otras realizaciones de este tipo, que se encuentren dentro del alcance real de la presente invención. Por tanto, en el grado máximo permitido por la ley, el alcance de la presente invención ha de determinarse por la interpretación permisible más amplia de las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes, y no debe restringirse o limitarse por la descripción detallada precedente.

REIVINDICACIONES

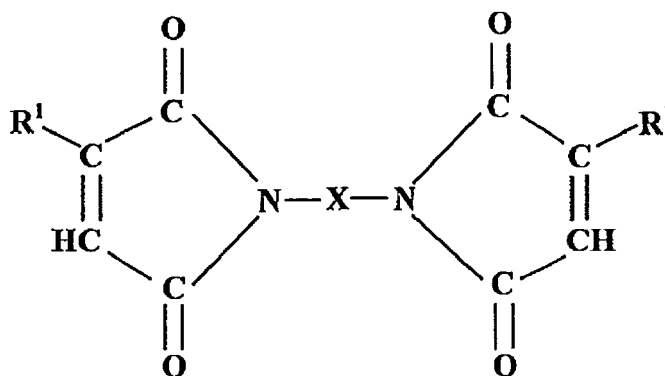
1. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico que comprende:

5 (a) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance de una poliimida y un alqueniilfenol y/o éter de alqueniilfenol en presencia de un catalizador de amina;

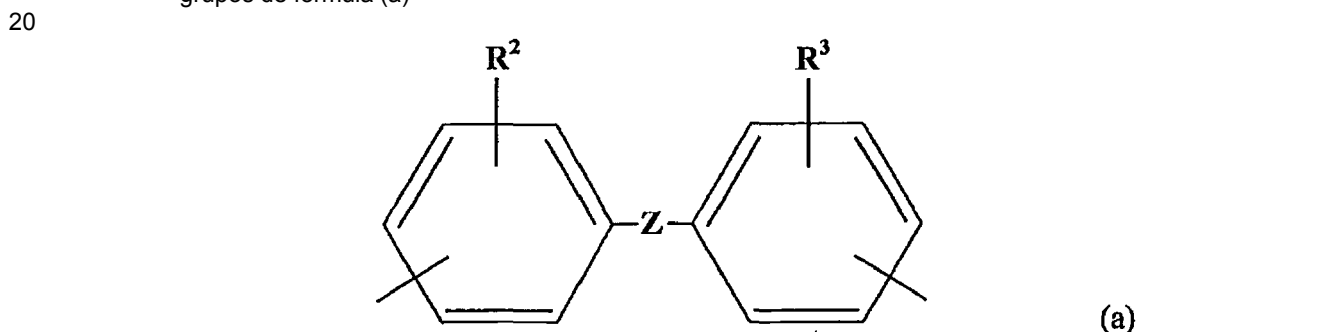
(b) un disolvente; y

10 (c) un heteropoliácido.

2. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 1, en la que la poliimida es una bismaleimida de fórmula



15 en la que R¹ es hidrógeno o metilo y X es C_nH_{2n}- con n = de 2 a 20, -CH₂CH₂SCH₂CH₂-, fenileno, naftaleno, xileno, ciclopentileno, 1,5,5-trimetil-1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,4-bis-(metileno)-ciclohexileno, o grupos de fórmula (a)



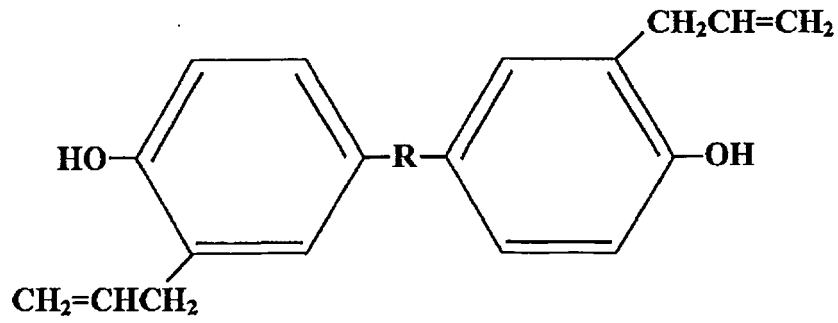
25 en la que R² y R³ son independientemente cloro, bromo, metilo, etilo o hidrógeno y Z es un enlace directo, metileno, 2,2-propilideno, -CO-, -O-, -S-, -SO- o -SO₂-.

3. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 2, en la que R¹ es metilo, X es hexametileno, trimetilhexametileno, 1,5,5-trimetil-1,3-ciclohexileno o un grupo de fórmula (a) en la que Z es metileno, 2,2-propilideno u -O- y R² y R³ son hidrógeno.

30 4. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 2, en la que la bismaleimida es N,N'-4,4'-difenilmetanobismaleimida.

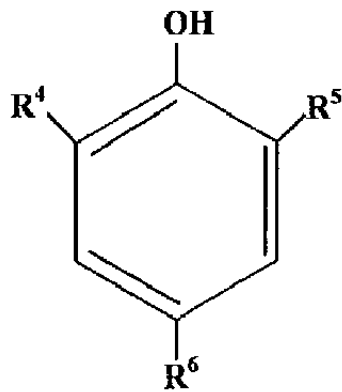
5. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 1, en la que el alqueniilfenol o éter de alqueniilfenol es un compuesto de fórmulas (1)-(4):

35



(1)

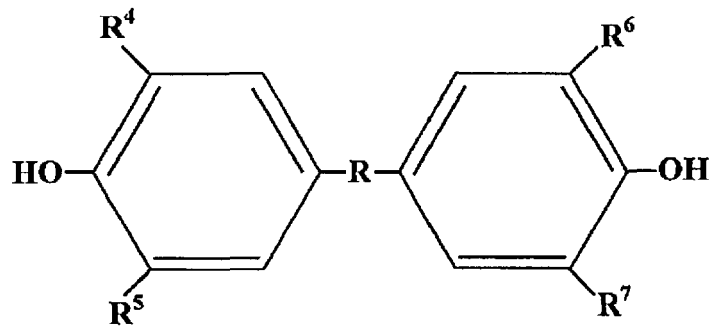
en la que R es un enlace directo, metileno, isopropilideno, -O-, -S-, -SO- o -SO₂;



(2)

5

en la que R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o un alqueno C₂-C₁₀ con la condición de que al menos uno de R⁴, R⁵ o R⁶ sea un alqueno C₂-C₁₀;

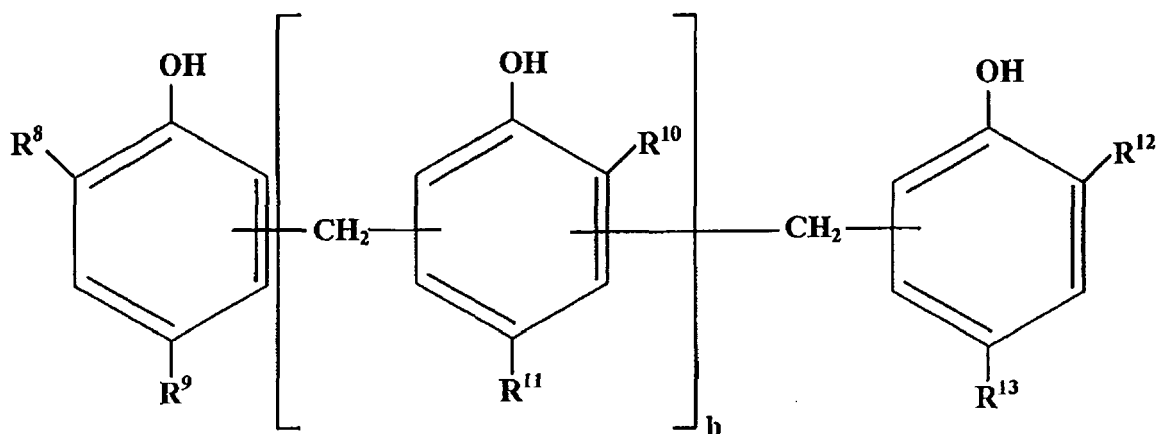


(3)

10

en la que R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente hidrógeno o un alqueno C₂-C₁₀ con la condición de que al menos uno de R⁴, R⁵, R⁶ o R⁷ sea un alqueno C₂-C₁₀ y R se define como en la fórmula (1); y

15



(4)

en la que R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y alqueniilo C_2-C_{10} con la condición de que al menos uno de R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} sea un alqueniilo C_2-C_{10} y b es un número entero desde 0 hasta 10.

- 5
6. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 1, en la que el heteropoliácido es ácido fosfotúngstico hidratado.
- 10 7. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico según la reivindicación 1, en la que el disolvente es acetona.
- 15 8. Procedimiento para preparar una composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico que comprende las etapas de:
- (a) hacer reaccionar a una temperatura elevada una poliimida y un alqueniilfenol y/o éter de alqueniilfenol en presencia de un catalizador de amina para formar un prepolímero de polimaleimida;
- 20 (b) retirar sustancialmente todo el catalizador de amina; y
- (c) añadir un disolvente y un heteropoliácido al prepolímero de polimaleimida para formar la composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además la etapa de añadir un estabilizador al prepolímero de polimaleimida posterior a la etapa (b).
10. Composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico preparada según la reivindicación 8.
- 30 11. Estructura preimpregnada o laminada que comprende el producto curado de un material textil o fibra impregnado o recubierto con una composición de prepolímero de polimaleimida avanzada resistente al ácido fosfórico que comprende:
- 35 (a) un prepolímero de polimaleimida que resulta de la reacción de avance de una poliimida y un alqueniilfenol y/o éter de alqueniilfenol en presencia de un catalizador de amina;
- (b) un disolvente; y
- (c) un heteropoliácido.