



185

304411

304411

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Jaime CONANGLA OROMI, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Manresa, 4 por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIIMIDAS POLÍMERAS LINEALES".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de polipiromelimidias y particularmente se refiere a la preparación de poliamidas polímeras lineales partiendo del dianhídrido piromélico y de diamidas aromáticas primarias.

5.

Los polímeros lineales de la presente invención están caracterizados por una estabilidad al calor y a la oxidación extremadamente elevada, por buenas propiedades filmógenas, y una excelente tenacidad y otras propiedades que los hacen particularmente interesantes para el empleo

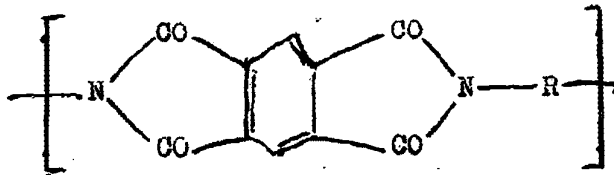
10.



304411

como revestimiento de hilos, y como resinas de moldeo y para laminados, películas para la aislación eléctrica o los empleos en mecánica, los componentes de barnices y empleos análogos.

5 En general las resinas de la invención comprenden los polímeros que llevan el grupo recurrente siguiente:

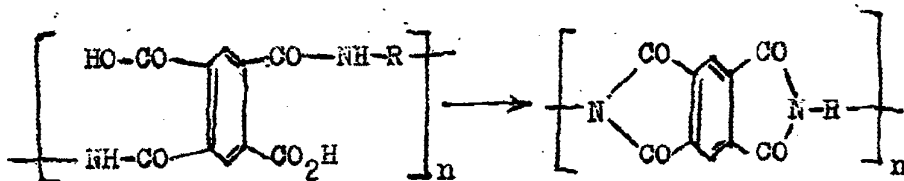


10.

en el cual R representa un radical divalente, escogido dentro del grupo que comprende los hidrocarburos, éteres, amidas, esterres y sulfonas aromáticas.

15. En general, ciertos polímeros sólidos endurecidos, terminados, según la presente invención, son a la vez infusibles e insolubles en la mayor parte de los disolventes. Sin embargo, por el procedimiento en cuestión se prepara polímeros precursores del polímero final y estos son solubles en determinados disolventes útiles. En el precursor, una parte, o la totalidad de los grupos imido terminales, están bajo la forma de aminoácidos que, por calentamiento ulterior, se condensan como sigue:

25.



en la que n es al menos igual a 5.



304411

48

- Los precursores polímeros de la presente invención son solubles en un gran número de disolventes, tales como dimetil-acetamida, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, bases acuosas tales como la sosa o el amoníaco o el bicarbonato de sodio y compuestos análogos. Tales soluciones de precursores son útiles en la preparación de películas, para colada de polímeros o para aplicarlos sobre soportes tales como hilos, carga, tejidos y elementos análogos.
- 5.
10. Pareja mayor parte de los empleos, es necesario que los polímeros tengan un peso molecular elevado. En general, para determinados tipos de polímeros un peso molecular elevado está ligado a una resistencia y una tenacidad elevada, a una viscosidad elevada de la masa fundida o de la solución, a un punto de reblandecimiento elevado así como a una estabilidad térmica mejorada. Es deseable también que el polímero sea estable para un almacenaje prolongado, es decir, que el peso molecular quede esencialmente constante cuando se abandona una solución de polímero en reposo durante períodos relativamente largos y a la temperatura ambiente.
- 15.
- 20.
25. Se ha descubierto que los polímeros lineales de peso molecular relativamente estable, muy elevado, son obtenidos por reacción del dianhídrido piromélico y de diaminas aromáticas primarias, solamente si la relación de la cantidad de diamina a la de dianhídrido esta regulada dentro de un intervalo estrecho. Particularmente, es necesario evitar un exceso de dianhídrido para privar al polímero



de deteriorarse en un producto de peso molecular inferior cuando reposa en solución. Si se emplea un exceso de diamina, por otra parte, el peso molecular será más estable, pero relativamente bajo.

5. Como ejemplo de diaminas aromáticas primarias convenientes para emplearlas como reactivo con el dianhídrido piromélico, se cita:

4,4'- metilendianilina;

m- fenilendiamina;

10. Eter bis -(1-diaminofenílico);

2,2-bis -(1-aminofenil)-propano;

Bis- (3-diaminofenil) -sulfona;

Isoftal-m-aminoanilida;

N,N'-bis -(m-aminobenzoil)-m-fenilendiamina;

15. p-aminobenzoil-m-aminoanilida y compuestos análogos.

Debido a que la pureza de los productos químicos y reactivos utilizados no se conocen de forma precisa, variando de un lote a otro, y cambian algo durante el almacenaje, es necesario determinar experimentalmente la relación de los reactivos necesarios para determinar las cualidades óptimas en determinado ensayo. Si se dispone de reactivos puros, se les utiliza en cantidades esencialmente equimoleculares. Seguidamente se describirá un procedimiento a seguir para determinar la cantidad de cada uno de los reactivos a utilizar suponiendo que la pureza no es conocida.

20.

25.

Según la presente invención, se prepara polímeros lineales agitando una solución de la diamina aromática



30/4/1

18

- primaria en un disolvente conveniente, tal como dimetilacetamida, a una temperatura inferior a alrededor 150° C, mientras se añade el dianhídrido piromelico en pequeñas fracciones. A medida que se añaden cantidades de dianhídrido piromelico a la solución, la viscosidad de esta última aumentará. Queda entendido, evidentemente, que la viscosidad de la solución es una medida del peso molecular del disuelto. A medida que se añade dianhídrido piromelico a la solución, la viscosidad de la mezcla resultante crece hasta un valor máximo bien definido. Enseguida, la viscosidad disminuye de una forma asombrosa. Para obtener un polímero de peso molecular elevado al máximo y estable, es necesario detener la adición en el momento en que se ha obtenido la viscosidad máxima, o justo antes de este punto. Aunque la reacción sea rápida a temperaturas de alrededor $25-50^{\circ}$ C, es necesario cierto tiempo para que la viscosidad se estabilice después de la introducción de cada adición de dianhídrido. Esto se produce en general en un tiempo comprendido entre diez minutos y una hora a 40° c, mientras la diamina está en exceso. Cuando el punto óptimo se ha pasado y la viscosidad empieza a decrecer por adiciones suplementarias de dianhídrido, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de viscosidad aparentemente es mucho más grande, del orden de algunas semanas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Una vez establecida la relación óptima de la cantidad de dianhídrido con la de diamina para un lote determinado de materia prima por ejemplo según el proce-



37416

dimiento indicado anteriormente, se pueden preparar otras operaciones de polímeros con esta relación sin tener necesidad de hacer otras adiciones y mediciones de viscosidad, mientras no haya cambio en las primeras materias empleadas.

5.

Una vez obtenida la viscosidad óptima de la mezcla, el resultado es un precursor polímero soluble. Este es una masa viscosa clara de materia que se puede vaciar directamente en película, aplicar a los hilos, utilizar en la fabricación de laminados u otros aislantes eléctricos y calentar para transformar el precursor polímero soluble, resinoso, en polímero sólido endurecido.

10.

El ejemplo siguiente ilustra el cambio de viscosidad que se produce en la masa reactiva resinosa a medida que se añade pequeñas cantidades de dianhídrido piromélico a una solución de disolvente de diamina aromática primaria.

15.

E J E M P L O 1

Se disuelve una solución de 14,84 g de 4,4'-metilendianilina en 281 g de dimetilsulfóxido. Se agita la solución rápidamente a una temperatura de 40°C, mientras se añade dianhídrido piromélico en pequeñas cantidades. Se determina periódicamente la viscosidad de la solución durante la adición de dianhídrido y se ha encontrado que durante la primera parte de la reacción, la viscosidad aumenta muy lentamente, después empieza a crecer rápidamente después de cada adición quedando constante después de un periodo de alrededor cinco o diez minutos. Finalmen-

20.

25.

304401

18



te, alcanza un punto en el cual la viscosidad decrece para adiciones complementarias de dianhídrido. Más allá de este punto, hace falta un periodo de tiempo relativamente largo para que la viscosidad se estabilice después de cada adición y se hacen mediciones en momentos escogidos arbitrariamente.

5. Se toma una muestra de 1 g de solución después de haber añadido 17,00 g de dianhídrido a la solución. Se coloca la muestra sobre un disco de aluminio de fondo plano que mida 55 mm de diámetro y se cuece durante una hora a 150 °C y seguidamente durante una hora a 200°C. Se obtiene una película amarilla clara, lisa. Esto es un polímero sólido endurecido.

10. Se obtiene resultados satisfactorios análogos cuando se emplea la dimetilformamida y dimetilacetamida en lugar de dimetilsulfoxida como disolvente.

15. Se velará, evidentemente que, una vez que se ha establecido la relación óptima de la cantidad de dianhídrido piromelítico con la de diamina aromática primaria, se pueden hacer otras operaciones con el mismo stock de materias primas sin hacer las adiciones lentamente y las determinaciones periódicas de viscosidad descritas anteriormente.

E J E M P L O 2

20. En esta operación, se agita una solución de 39,6 g de 4,4'-dimetilendianilina, disuelta en 477 g de dimetilacetamida rápidamente, mientras se añaden 44,6 g de dianhídrido piromélico en un periodo de alrededor cin-



304411

18

co minutos. Se obtiene una solución amarilla muy viscosa que se deja en reposo durante dieciseis horas a la temperatura ambiente. La viscosidad al final de este periodo es de alrededor 900 Stokes.

5. La reacción del dianhídrido piromélico con otras diaminas aromáticas primarias está ilustrada en los ejemplos siguientes.

E J E M P L O 3

10. Se agita una solución de 10,8 g de m-fenilendiamina de pureza comercial en 185 g de dimetilacetamida, vigorosamente, mientras se añade 21,8 g de dianhídrido piromélico. Se obtiene una solución clara, que posee una viscosidad de 1,1 Stokes se añade seguidamente además 0,6 g de dianhídrido piromélico, a continuación de la cual la viscosidad aumenta a 140 Stokes. Se diluye la solución con 108 g de dimetilacetamida para hacerla más fácil de agitar. Esto reduce la viscosidad de la solución a 15 Stokes. Una nueva adición de 0,2 g de dianhídrido piromélico provoca una disminución progresiva de la viscosidad a 10 Stokes en un tiempo de dos a tres horas. Una película líquida, delgada, colada partiendo de esta solución es sometida a cocción a 150°C para dar una película sólida, continua, clara.

E J E M P L O 4

25. Se agita una solución de 20 g de eter bis-(4-aminofenílico) disuelto en 378 ml de dimetilacetamida, rápidamente, mientras que se añade, lentamente, 20 g de dianhídrido piromélico. Se hacen otras adiciones de dian-



304411

hídrido, las medidas de viscosidad se hacen alrededor de diez minutos después de cada adición.

Las películas coladas a partir de esta solución son claras, tenaces y flexibles.

5. EJEMPLO 5

Se agita una solución de 2,2-bis-(4-aminofenil)propano en 680 g de dimetilacetamida añadiendo lentamente dianhídrido piromelico. Después de añadir 60 g de dianhídrido, la solución es demasiado viscosa para permitir la agitación y se la diluye a 13%, en peso de sólidos, para dar una solución clara que tiene una viscosidad de alrededor 120 Stokes. Las películas delgadas, coladas partiendo de esta solución, son claras y continuas.

10. EJEMPLO 6

Se agita una solución de 12,4 g de bis-(3-aminofenil)sulfona en 132 g. de dimetilacetamida, añadiendo lentamente 11,7 g de dianhídrido piromelico. El producto es un líquido moreno oscuro partiendo del cual se obtiene un polímero moreno por cocción a 150°C.

20. EJEMPLO 7

A una solución de 0,09 mol de eter bis (4-aminofenilico) y 0,01 mol de m-fenilendiamina en 274 ml de dimetilacetamida, se añade 0,10 mol de dianhídrido piromelico en un tiempo de diez minutos. Se obtiene una solución muy viscosa partiendo de la que se pueden colar películas delgadas que son tenaces y flexibles en los ensayos.

25. Se ha descubierto que la mejora de la aptitud para formar películas gruesas con una buena flexibilidad

304411 18



5. puede realizarse utilizando compuestos diamínicos enteramente aromáticos de peso molecular superior, en las que los núcleos bencénicos están unidos a la vez a grupos que posean una flexibilidad aun más elevada y una buena estabilidad térmica. La unión eter utilizada en el ejemplo 4 representa esta modificación. El producto del ejemplo 4 es superior desde el punto de vista de tenacidad al polímero descrito en los otros ejemplos anteriores, pero no puede ser utilizado para películas que se soporten por sí mismas.

10. Una mejora todavía mayor de las propiedades físicas solamente con una débil disminución de la estabilidad térmica se obtiene utilizando grupos amido para unir los núcleos aromáticos en conjunto. Estos grupos dan una flexibilidad intra-molecular y por uniones puente de hidrógeno intermoleculares, contribuyendo las dos a mejorar la tenacidad y la flexibilidad. Se ha descubierto también que se puede colar películas más bien gruesas partiendo de estos polímeros en una sola operación. La explicación teórica de este fenómeno no está bien clara, pero probablemente está asociada a una débil contracción y a fuerzas cohesivas aumentadas en comparación a las poliimidas simples.

15. Las poliimidas modificadas por las amidas son copolímeros y se puede obtener un intervalo de propiedades haciendo variar la relación amida-imida así como haciendo variar los reactivos particulares utilizados. Estos copolímeros pueden ser preparados:

20. Haciendo reaccionar desde un principio una dia-

25.



- mina con el dianhídrido piromélico para dar un amidoácido con grupos aminos terminales (precursor de imida) y enseguida acabando la preparación del polímero por reacción de los grupos aminos terminales con un halogenuro de diácido para dar uniones poliamídicas. Dicho de otro modo,
5. Se pueden preparar las poliimidas modificadas por las amidas copolímeras lineales haciendo reaccionar un compuesto escogido del grupo que comprende las amidas y poliamidas con agrupamientos aminados terminales (preparados haciendo reaccionar al menos una diamina aromática primaria con un halogenuro de diácido aromático) con el dianhídrido piromélico en un disolvente conveniente.
- 10.

En los ejemplos 8 y 9, se ilustrará el método A anterior.

15. EJEMPLO 8

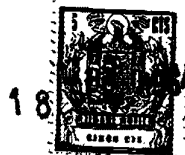
- Se agita una solución que contenga 32 g de m-fenilendiamina, 75 g de bórax, 10 g de sulfito de sodio y 1.600 g de agua, vigorosamente, a la vez que se añade rápidamente una solución de 15 g de cloruro de isoftaloilo y 5 g de cloruro de terftalolilo en 1.000 g de xileno.
20. Se agita la mezcla durante dos minutos y se filtra el polímero citado antes. Se hace una segunda operación exactamente de la misma manera. Se reúne los productos de las dos operaciones, se lava dos veces con agua y una vez con acetona y enseguida se seca durante una hora a 150⁰C para
25. obtener un polvo gris que pesa 48 g. Este material parece que tenga moléculas con diferentes longitudes de cadena, pero se ha encontrado que la composición media corresponde a alrededor de 1,33 mol de diamina por mol de isofta-



lato y tereftalato combinados. Así, la molécula media contiene siete núcleos bencénicos, seis grupos amido y dos grupos amino.

E J E M P L O 9

5. Se disuelve una solución de 11,5 g del producto del ejemplo 11 en 100 g de dimetilacetamida, agitando, a la vez que se añade el dianhídrido piromelico en pequeñas fracciones. La temperatura de reacción varia entre 45 y 50°C. Alrededor de diez minutos después de cada adición, se mide la viscosidad de una muestra de solución a 25°C.
10. Se cuele fácilmente películas amarillas, claras, que pesan hasta 0,4 g sobre los discos de aluminio de 55 mm de diámetro por cocción a 150°C durante dos horas, y después a 200°C durante una hora. Se observará que las películas claras, preparadas utilizando los reactivos pueden ser obtenidas de espesores mayores que lo que era posible utilizando los reactivos de los ejemplos precedentes. Estas películas son tenaces y flexibles. Se las puede retirar intactas del disco y resisten los frotamientos y flexiones repetidas sin que hayan resquebrajaduras. Se cuele una película espesa que pesa 1,1 g y presenta un espesor de 0,3 mm al ser cocida durante veinte horas a 150°C después durante veinticuatro horas a 175°C y, finalmente,
15. durante cuatro horas a 200°C. La película presenta un color ámbar, claro; está exenta de burbujas, flexible y suficientemente tenaz para resistir un considerable número de flexiones.
- 20.
- 25.



Los ejemplos 10 y 11 ilustran un procedimiento en el que primeramente se prepara un precursor imida con agrupamientos amino terminales y se le hace reaccionar seguidamente por mediación de grupos amido con el halogenuro de diácido. De una forma general, según esta técnica, se hace reaccionar el dianhídrido piromelico con un exceso molecular de al menos una diamina aromática primaria en presencia de un disolvente. El producto así obtenido presentará grupos amino libres. Se hace reaccionar el producto con un halogenuro de diácido aromático, en cantidad suficiente para reaccionar sensiblemente con todos los grupos amino libres del producto. El resultado es un precursor polímero soluble que se puede transformar en una materia endurecida por calentamiento.

5.
10.
15.
20.
25.

E J E M P L O 10.

Se agita una solución de 10,8 g de m-fenilendiamina en 100 cm³ de dimetilacetamida, a la vez que se añaden 10,9 g de dianhídrido piromelico. Se obtiene una solución clara, a la que se añade una solución de 4 g de sosa disuelta en 250 ml de agua. Se agita esta solución rápidamente, agitando o añadiendo una solución de 10,15 g de isoftalilo en 150 ml de xileno. Se recoge por filtración el polímero resultante, se le lava con agua, con xileno y con acetona y enseguida se seca durante 30 minutos a 150°C. Se obtiene un polvo blanco de un peso de 29,7 g. Se disuelve este polvo en dimetilsulfóxido. La solución resultante fluye en forma de una película flexible clara.

E J E M P L O 11



334

- Se agita una solución de 19,8 g de 4.4'-metilendianilina en 100 ml de dimetilacetamida, mientras se añade 10,8 g de dianhídrido piromelítico. A la solución clara que resulta, se añade una solución de 4 g de sosa disuelta en 250 ml de agua. Se forma un precipitado que se disuelve ampliamente, añadiendo 100 ml de dimetilacetamida. Se agita la mezcla rápidamente a la vez que se añade rápidamente una solución de 10,15 g de cloruro de isoftalilo en 150 ml de xileno. Se filtra el polímero que se precipita, se le lava con agua, con xileno y con tetracloruro de carbono y enseguida se pone a secar al aire durante una noche. El producto es un polvo amarillo partiendo del cual se pueden obtener coladas de películas delgadas, flexibles y claras, utilizando la dimetil acetamida como disolvente.
- Los ejemplos 12 y 13 ilustran la preparación de copolímeros amida-imida por otro procedimiento o proceso según el cual se preparan diaminas puras que contengan grupos amido y se le hace reaccionar seguidamente con el dianhídrido piromelico. Estos compuestos son polímeros de bloques. Son más regulares en cuanto a la estructura que las amida-imida estadísticas descritas precedentemente. Preparando estos compuestos, se prepara previamente un derivado aromático dinitro que tenga una o dos uniones amido por molécula. Este se prepara haciendo reaccionar un halogenuro de ácido aromático tal como un halogenuro diacilico o un halogenuro nitroacilico con una cantidad esencialmente estequiométrica de un compuesto conveniente, ya sea una nitroamina, ya sea una diamina aromática primaria. El com-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



1411

puesto aromático dinitro se reduce por ejemplo por hidrogenación al derivado aromático diamino correspondiente. Se disuelve seguidamente el compuesto diamino en un disolvente adecuado y se le hace reaccionar con una cantidad sensiblemente equimolecular de dianhídrido piromelico.

5.

EJEMPLO 14

10.

Se disuelve 2 moles de m-nitroanilina en una solución agua-ácido acético al mismo tiempo que 2 moles de sosa. Agitando vigorosamente, se añade, a la solución, 1 mol de cloruro de isoftalilo disuelto en xileno. Se filtra el precipitado que se forma y se le lava sucesivamente con sosa acuosa disuelta, con ácido clorhídrico acuoso disuelto y con agua. Se obtiene un rendimiento de 90%

15.

de isoftal-m-nitroanilina después de secado durante veinticuatro horas a 150°C. Se somete a hidrogenación el isoftal-m-nitroanilida para obtener isoftal-m-anilida con un rendimiento del 82% utilizando un catalizador Raney. La reducción es eficaz en presencia de un disolvente compuesto de una parte de gamma-butirolactona y 10 partes de etanol.

20.

Seguidamente se disuelve 74 g de isoftal-m-amino anilida en 372 g de dimetilacetamida. A este se añaden 44,5 g de dianhídrido piromelico. El tiempo total de adición, es de alrededor de una hora. Se diluye la solución por adición de 124 g de dimetilacetamida. Se añaden pequeñas porciones de dianhídrido piromelico y de dimetilacetamida y se mide la viscosidad.

25.

Se obtienen películas flexibles, tenaces partiendo de esta solución.



18 SE

411

EJEMPLO 15

Se disuelve 1 mol de m-fenilendiamina en agua con 2 mol de sosa. Mientras se agita vigorosamente, se añade a la solución 2 moles de cloruro de m-nitrobencilo.

5. Se lava la N.N'-bis(m-nitrobencil)-m-fenilendiamina con sosa acuosa disuelta, con agua y enseguida se seca a 150°C. Se obtiene el producto con un rendimiento del 90%.

Se somete a hidrogenación la N.N'-bis(m-nitrobencil)-m-fenilendiamina para obtener la N.N'bis (aminobencil)-m-fenilendiamina con un catalizador de níquel Raney para obtener un rendimiento de 69%. El disolvente para la hidrogenación se compone de 3 partes de gamma-butilolactona y 20 partes de etanol.

10.

Se disuelve 34,6 g de N.N'-bis (m-aminobencil)-m-fenilendiamina en 170 g de dimetilacetamida. Se añade un total de 19,5 g de dianhídrido piromelico al principio durante un período de diez minutos. Seguidamente se añaden las porciones suplementarias de dianhídrido en intervalos de quince minutos.

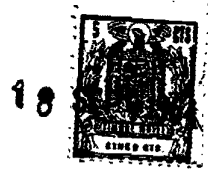
15.

Las películas obtenidas por colada partiendo de esta solución son tenaces y flexibles.

20.

Las películas semi-endurecidas presentan la propiedad de soldarse a si mismas, cuando las porciones vecinas son llevadas a contacto estrecho y calentadas. En el estado completamente endurecido, las películas son tenaces, flexibles, esencialmente infusibles, insolubles en los disolventes ordinarios y muy resistentes a la deterioración por exposición al aire a temperaturas elevadas. Las peli-

25.



4411

5. culas semi endurecidas son útiles especialmente para cintas de envolver, autosoldables para aislamientos eléctricos, para bolsas autosoldables y elementos análogos. Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de algunas de las resinas apropiadas para la preparación de estas películas.

E J E M P L O 16

10. Se agita una mezcla de 86,5g de m-fenilendiamina, 255 g de carbonato de sodio anhidro y 400 g de dimetilacetamida, rápidamente, mientras se añade una solución de 91,4 g de cloruro de isoftalilo, 30,5 g de cloruro de tereftalilo y 200 g de xileno. Se enfría la mezcla en el transcurso de la adición para mantener la temperatura por debajo de 45°C. Después de agitación durante dos horas, 15. se filtra la mezcla, se diluye con 1.240 g de dimetilacetamida, se agita durante treinta minutos con carbonato de sodio anhidro y se filtra de nuevo.

20. El filtrado obtenido de esta forma se divide en dos partes iguales. Se agita rápidamente una parte, mientras se añade el anhídrido piromelico en pequeñas porciones, hasta que se haya añadido 22,1 g y que la viscosidad haya alcanzado 1.020 centiStokes a 33°C. Se agita la otra porción del filtrado a la vez que se añade una cantidad 25. igual de dianhídrido piromelico de una sola vez. Se continúa agitando la segunda porción hasta que se obtiene una solución clara. Se combina esto con la primera parte para tener 1,300 g de una solución que presenta una viscosidad de 885 centiStokes a 350°C y un contenido sólido del 15%.



EJEMPLO 17

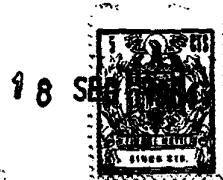
324411

5. Se agita una solución de 54 g de m-fenilendia-
mina, 101 g de trietilamina y 214 g de dimetilacetamida,
rápidamente y enfriando, a la vez que añadiendo una so-
lución de 76,1 g de cloruro de isoftalilo, 25,4 g de clo-
ruro de tereftalilo y 143 g de xileno. Se diluye la mezcla
viscosa resultante con aun 318 g de dimetilacetamida y se-
guidamente se filtra. Se agita una porción del filtrado,
conteniendo 48,3 % del total, rápidamente, a la vez que
10. se añade un total de 1,8 g de dianhídrido piromelico en
pequeñas porciones. Se obtiene una solución clara con un
contenido sólido del 15% y una viscosidad de 413 centiSto-
kes a 50°C.

15. Se pueden utilizar las composiciones del ejemplo
26 ventajosamente en la fabricación de laminados macarro-
nes esmalte para hilo para el empleo en la industria eléc-
trica.

20. La composición de precursores polímeros claros
de este ejemplo, aparte de que pueden ser moldeadas por
colada en forma de película, dan también un esmalte para
hilo muy apropiado.

25. Aunque la presente invención ha sido descrita
considerando los modos de realización preferidos, es evi-
dente que se podrán aportar ciertas modificaciones y varia-
ciones sin salir del cuadro de la presente invención.



3 4411

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5. 1. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, caracterizado esencialmente por el hecho de comprender las fases de reacción del dianhídrido piromélico con al menos una diamina aromática en presencia de un disolvente, siendo reguladas las cantidades de dianhídrido y de diamina de manera que se obtiene un precursor polímero con una viscosidad máxima, y el calentamiento del precursor así formado para obtener un polímero sólido endurecido.

10. 2. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar el dianhídrido piromélico con sensiblemente una cantidad equimolecular de diamina aromática primaria.

15. 3. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de disolver previamente la diamina aromática primaria en un disolvente apropiado y añadir el dianhídrido piromélico a una temperatura inferior a 20. 150°C.

25. 4. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de hacer reaccionar el dianhídrido

3 441 118 SEP



piromelico con una amida o una poliamida con agrupamientos amino terminales que han sido preparadas haciendo reaccionar al menos una diamina aromática primaria con un halogenuro de diácido aromático.

5.

5. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar el dianhídrido piromélico con un derivado diamino aromático obtenido partiendo de un derivado aromático dinitro que tenga una o

10.

dos uniones amidas por molécula preparada, haciendo reaccionar un halogenuro de ácido aromático elegido entre los halogenuros de diácido y los halogenuros nitro-ácidos

15.

con sensiblemente una cantidad estequiométrica de una amina elegida entre las nitroaminas, las diaminas aromáticas primarias, haciendo sufrir al derivado aromático dinitro preparado así, una reducción en derivado aromático diamino correspondiente.

20.

6. Procedimiento para la obtención de poliimidadas polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar el dianhídrido piromelico con un exceso molecular de al menos una diamina aromática primaria en presencia del disolvente en cuestión, y se hace reaccionar el producto así obtenido con

25.

al menos un halogenuro de diácido aromático, utilizando dicho halogenuro en cantidad suficiente para reaccionar con al menos sensiblemente todos los grupos aminas restantes, presentes en el producto citado.

7. Procedimiento para la obtención de poliimidadas

304411 18



polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar el dianhídrido piro-mélico con la m-aminobenzo-p-amino-anilida.

5. 8. Procedimiento para la obtención de poliimi-das polímeras lineales, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el precursor es depositado en forma de un revestimiento sobre un conductor eléctrico y se le calienta enseguida para provocar un aislamiento sólido, endurecido, sobre el conductor eléctrico.

10. 9. Procedimiento para la obtención de poliimi-das polímeras lineales.

La presente memoria consta de veintiuna hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 18 de septiembre de 1964.

Jaime OONANGLA OROMÍ

p. a.