



305565

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INTRODUCCION

por DIEZ años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA LA PREPARACION DE POLIMIDAS".....

a favor de

..... E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98, Delaware, EE. UU......

IG.



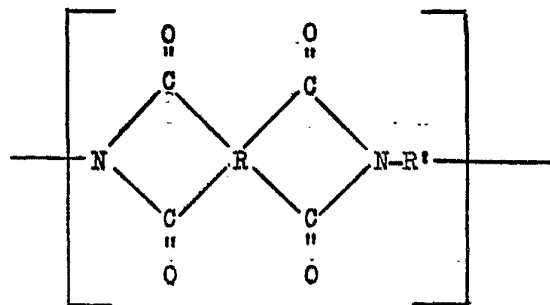
36555

La presente invención se refiere a nuevas poliimidas y procedimientos para prepararlas.

Las poliimidas de acuerdo con la presente invención se caracterizan por tener unidades repetidas formadas por radicales diamina y dianhídrido de ácido tetracarboxílico, y se caracterizan además porque los radicales diamina contienen un grupo divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, y los radicales dianhídrido del ácido tetracarboxílico contienen un grupo tetravalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, con no más de 2 grupos carbonilo del radical dianhídrico vinculados a cualquier átomo de carbono del grupo tetravalente.

Preferiblemente los radicales dianhídrido del ácido tetracarboxílico contienen un grupo tetravalente que contiene por lo menos 6 átomos de carbono y que tiene insaturación bencenoide, estando cada uno de los 4 grupos carbonilo del radical dianhídrido ligado a un átomo de carbono separado del grupo tetravalente, hallándose los grupos carbonilo en pares en los cuales los grupos de cada par están ligados a átomos de carbono adyacentes del grupo tetravalente.

Estas poliimidas se caracterizan por una unidad repetida que tiene la siguiente fórmula estructural:



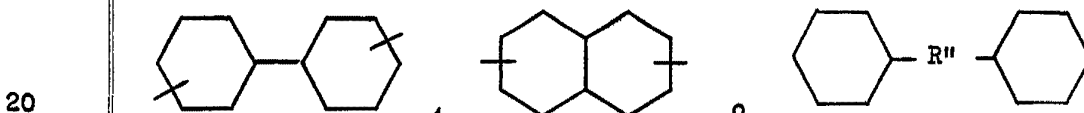
donde R es el grupo tetravalente y R' es el grupo divalente.

Las poliimidas de acuerdo con la presente invención se preparan de acuerdo con la presente invención haciendo reaccionar una diamina que contiene por lo menos 2 átomos de carbono con dianhídrido



de ácido tetracarboxílico que contiene un grupo tetravalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono con no más de 2 grupos carbonilo del radical dianhídrico ligados a cualquier átomo de carbono del grupo tetravalente, por lo cual se forma una composición de poliamida-ácido que luego se convierte en una poliamida por tratamiento químico o térmico.

Las diaminas orgánicas utilizables para llevar a la práctica la presente invención son aquellas que tienen la fórmula estructural $H_2N-R^1-NH_2$, donde R^1 , un radical divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, puede ser aromático, alifático, cicloalifático, una combinación de aromático y alifático o grupos sustituidos de los mismos. Las diaminas más útiles son las diaminas primarias las cuales, al reaccionar con un dianhídrido, proveen poliamidas-ácido que pueden, después de ser conformadas, convertirse en las poliimidas. Los grupos R^1 preferidos en estas diaminas son aquéllos que contienen por lo menos 6 átomos de carbono y se caracterizan por insaturación bencenoide. Más específicamente estos grupos son:



donde R'' es carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, o azufre.

La diamina y el dianhídrido pueden hacerse reaccionar directamente. Alternativamente, pueda hacerse reaccionar primero el dianhídrido con un alcohol monofuncional, p. ej., etanol, para formar un diéster-diácido monomérico que luego puede hacerse reaccionar con la diamina. Como tercera alternativa, se puede usar cualquier combinación de las dos técnicas precedentes. En todas estas técnicas no se realiza polimerización bajo tales condiciones como para formar un producto que tenga más de 50% de la poliimida directamente.

30 En la realización, preferida de la presente invención, la



5 polimida se prepara, preparando primero una poliamida-ácido que tie-
ne una viscosidad inherente de por lo menos 0,1, preferiblemente 0,3
a 5,0, por la reacción de la diamina y el dianhídrido en un disolven-
te orgánico polar bajo condiciones sustancialmente anhidras mientras
se mantiene la temperatura durante toda la reacción por debajo de 60°C
preferiblemente por debajo de 50°C, y convirtiendo luego la poliamida-
ácido en polimida por un tratamiento térmico o cualquiera de los tra-
tamientos químicos que se describirán más adelante. La polimida for-
mada tiene también una viscosidad inherente de por lo menos 0,1 y pre-
feriblemente de 0,3 a 5,0.

10 Deberá entenderse que antes de la conversión en el proce-
dimiento preferido no es necesario que los componentes poliméricos de
la composición sean enteramente poliamida-ácido. Es necesario solamen-
te que la composición polimérica contenga por lo menos 50% de la po-
15 liamida-ácido; el resto puede ser la polimida. Así, mientras que el
proceso anteriormente mencionado para preparar la poliamida-ácido debe
conducirse por debajo de 50°C para proveer sustancialmente 100% de poliami-
da-ácido, las temperaturas de hasta 60°C proveen todavía una composi-
ción conformable que contiene por lo menos 50% de poliamida-ácido como
20 parte del componente polimérico.

Los detalles del proceso preferido incluyen premezclar can-
tidades equimolares de la diamina y el dianhídrido como sólidos secos
y luego agregar la mezcla. Premezclar los ingredientes y agregarlos -
luego en pequeñas proporciones al disolvente provee medios relativamen-
te sencillos para controlar la temperatura y la velocidad del proceso.
25 Dado que la reacción es exotérmica y tiende a acelerarse muy rápidamen-
te, es importante regular las adiciones para mantener la temperatura -
de reacción por debajo de 60°C. Sin embargo, se puede alterar el orden
de adición. Luego de premezclar a la diamina y el dianhídrido, se pue-
de agregar el disolvente a la mezcla con agitación. También es posible
30



30 5565

5 disolver la diamina en el disolvente orgánico molar mientras se agita y luego agregar lentamente el dianhídrido para controlar la temperatura de reacción. Ordinariamente, en este último proceso la última porción del dianhídrido se agrega con parte del disolvente orgánico polar.

Otro procedimiento posible incluye agregar los reactivos al disolvente en pequeñas proporciones, no como una premezcla, sino alternadamente; primero diamina, luego dianhídrido, luego diamina, etc. De cualquier modo, es conveniente agitar el sistema de disolución de polimerización después de completadas las adiciones hasta que se obtenga la viscosidad máxima que denota polimerización máxima.

10 El grado de polimerización de la poliamida-ácido está sujeto a control deliberado. El uso de cantidades molares iguales de los reactivos bajo las condiciones prescritas provee poliamidas-ácido de peso molecular muy elevado. El uso de cualquiera de los reactivos en gran exceso limita el grado de polimerización. Sin embargo, el alcance del proceso descrito incluye la utilización de hasta un 5% de exceso, ya sea de la diamina o del dianhídrido. Más del 5% de exceso de cualquiera de los reactivos da por resultado una poliamida-ácido cuyo peso molecular es indeseablemente bajo. Para algunos propósitos, es deseable utilizar un exceso del 1-3% de cualquiera de los reactivos, preferiblemente el dianhídrido.

20 En la preparación del intermediario poliamida-ácido, es esencial que el peso molecular sea tal que la viscosidad inherente del polímero sea por lo menos de 0,1 y preferiblemente 0,3 - 5,0. La viscosidad inherente se mide a 30°C a una concentración de 0,5% en peso del polímero en un disolvente adecuado. Para calcular la viscosidad inherente se mide la viscosidad de la solución de polímero en relación con la del disolvente solo.

30 Viscosidad inherente =
$$\frac{\log \text{natural } \frac{\text{Viscosidad de la solución}}{\text{Viscosidad del disolvente}}}{C}$$

31 OCT 1964

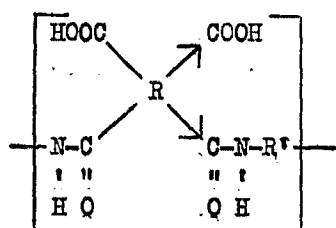


donde C es la concentración expresada en gramos de polímero por cada 100 mililitros de solución. Según se conoce en el arte de los polímeros, la viscosidad inherente está relacionada directamente con el peso molecular del polímero.

5 La cantidad de disolvente orgánico polar utilizado en el proceso preferido basta con que sea suficiente para disolver la diamina y proveer con el componente polimérico final allí disuelto, una viscosidad suficientemente baja para conformar la composición en artículos conformados. Se ha descubierto que los mejores resultados se obtienen cuando el disolvente representa por lo menos 60% de la disolución polimérica final, esto es, que la solución deberá contener 0,05% 10 40% del componente polimérico. La solución viscosa de la composición polimérica que contiene por lo menos 50% de la poliamida-ácido del componente polimérico disuelto en el disolvente orgánico polar se puede 15 de utilizar como tal para formar estructuras conformadas.

Los artículos conformados compuestos de por lo menos 50% de poliamida-ácido se convierten entonces en los correspondientes artículos conformados de poliimida. Debe comprenderse que los procedimientos de conversión a describir son aplicables también a composiciones 20 que contengan por lo menos 50% de los derivados salinos de las poliamidas-ácido, esto es, la sal de trietilamonio de las poliamidas-ácido, en lugar de las poliamidas-ácido mismas.

Un procedimiento para preparar las poliimidas de acuerdo con la presente invención comprende convertir las poliamidas-ácido 25 que tienen unidades repetidas de la siguiente fórmula estructural:



donde \longrightarrow denota isomerismo,



3 565

5

10

calentando por encima de 50°C. Este calentamiento sirve para convertir pares de grupos amida y ácido carboxílico en grupos imida y el calentamiento se puede conducir durante un período de unos pocos segundos hasta varias horas. Se prefiere tener aumentos graduales de temperatura hasta y dentro de la escala de conversión a fin de eliminar la tendencia a la formación de vacíos y burbujas dentro de las poliimidas a resultas del vapor de agua desprendido y también para evitar la cristalización o fragilización. Además, se ha descubierto que luego de haber sido convertida la poliamida-ácido en la poliimida de acuerdo con la conversión térmica anteriormente descrita, el calentamiento ulterior de la poliimida hasta una temperatura de 300°-500°C durante un corte intervalo (15 segundos a 2 minutos), da por resultado una estabilidad térmica e hidrolítica mejorada de la poliimida.

15

20

Un segundo procedimiento para convertir la composición de poliamida-ácido en la poliimida correspondiente incluye tratar la composición de poliamida-ácido con una mezcla de anhídrido acético-piridina. El artículo conformado de poliamida-ácido se puede tratar en un baño que contenga la mezcla de anhídrido acético-piridina; variando la relación de anhídrido acético a piridina desde apenas más que 0 hasta infinito. Se cree que la piridina funciona como catalizador para la acción del agente ciclizador, que es el anhídrido acético.

25

Un tercer procedimiento para la conversión incluye el tratamiento con una carbodiimida, v.g., dicitohexilcarbodiimida. La carbodiimida sirve para deshidratar poliamida-ácido para formar la poliimida y actuar como un agente ciclizador eficaz.

30

Se puede utilizar también un cuarto procedimiento de conversión, un tratamiento de combinación. La poliamida-ácido se puede convertir parcialmente en la poliimida en un tratamiento de conversión química y luego se puede completar la ciclización hasta la poliimida por un tratamiento térmico ulterior. Si se desea conformar la composi-



314565

ción dándole formas adecuadas, la conversión de la poliamida-ácido a poliimida en el primer paso no deberá exceder del 50%. Después de la conformación, se puede realizar la terminación de la ciclización de la poliimida/poliamida-ácido.

5 La presencia de poliimiditas se evidencia por su insolubilidad en reactivos básicos fríos con respecto a la rápida solubilidad de la poliamida-ácido. La presencia de la poliimida resulta también evidente si las poliamidas-ácido se exploran con infrarrojos durante el proceso de conversión. El espectro muestra inicialmente una banda de absorción predominante a ca. 3,1 micrones debido al enlace NH. Esta banda desaparece gradualmente, y a medida que progresa la reacción aparece la banda de absorción de la poliimida, un doblete, a ca. 5,64 y 5,89 micrones. Cuando está completada la conversión, predomina la banda característica de la poliimida.

15 Entre las diaminas que son adecuadas para utilizar en la presente invención se encuentra: 4,4'-diamino-difenilpropano; 4,4'-diamino-difenilmetano; bencidina; 3,3'-dicloro-bencidina; sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo; 3,3'-diamino-difenilsulfona; 4,4'-diamino-difenilsulfona; éster 4,4'-diamino-difenílico; 1,5-diaminonaftaleno, meta-fenilendiamina; para-fenilendiamina; 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiamina; 3,3'-dimetoxibencidina; 2,4-bis(beta-amino-t-butil)tolueno; bis-(para-beta-amino-t-butil-fenil)éster; bis-(para-beta-metil-delta-amino-pentil)benceno; bis-para-(1,1-dimetil-5-amino-pentil)benceno; 1-isopropil-2,4-metafenilendiamina; m-xililendiamina; p-xililendiamina; di(para-amino-ciclohexil)metano; hexametilendiamina; octometilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina; diamino-propiltetrametilendiamina; 3-metilheptametilendiamina; 4,4-dimetilheptametilendiamina; 2,11-diaminododecano; 1,2-bis-(3-aminopropoxietano); 2,2-dimetilpropilendiamina; 3-metoxi-hexametilendiamina; 2,5-dimetilhexametilendiamina; 2,5-dimetilheptametilendiamina; 3-metilheptametilendiamina; 5-metilno



- 9 -
3 5 5

nametilendiamina; 2,11-diaminododecano; 2,17-diamino-eicosadecano;
1,4-diamino-ciclohexano; 1,10-diamino-1,10-dimetildecano; 1,12-diami-
no-octadecano;

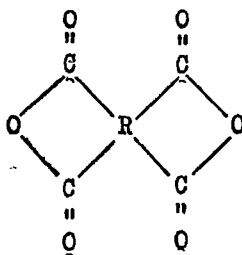
$H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$; $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$;

5

$H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$; piperacina.

Los dianhídridos del ácido tetracarboxílico utilizables de
acuerdo con la presente invención se caracterizan por la fórmula si-
guiente

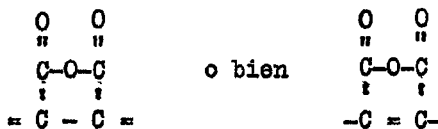
10



15

donde R es un radical tetravalente, v.g., aromático, alifático, ciclo-
alifático, combinación de aromático y alifático, o grupo sustituido -
de los mismos. Los dianhídridos preferidos según se ha dicho anterior-
mente son aquéllos en los cuales los grupos R tienen por lo menos 6 -
átomos de carbono caracterizados por insaturación bencenoide, en los
cuales cada uno de los 4 grupos carbonilo del dianhídrido están liga-
dos a un átomo de carbono separado en el radical tetravalente, hallán-
dose los grupos carbonilo en pares en los cuales los grupos de cada -
par están ligados a átomos de carbono adyacentes en el radical R para
proveer un anillo de 5 miembros de la manera siguiente:

25



30

Ejemplos ilustrativos de los dianhídridos adecuados para ser utiliza-
dos en la presente invención incluyen: dianhídrido piromelítico; dian-
hídrido 2,3,6,7, naftalentetracarboxílico; dianhídrido 3,3',4,4'-dife-
niltetracarboxílico; dianhídrido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico; di-



3 535

anhídrido 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico; dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano; dianhídrido bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona; dianhídrido del ácido perilen 3,4,9,10-tetracarboxílico; dianhídrido del bis(3,4-dicarboxifenil)éter; dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona y dianhídrido del ácido etilentetracarboxílico.

5

Los disolventes utilizables en el procedimiento de polimerización en solución para sintetizar las composiciones intermedias de poliamida-ácido en el procedimiento preferido para preparar las polímidas son los disolventes orgánicos polares que tienen un momento dipolar cuyos grupos funcionales no reaccionan con las diaminas o los dianhídridos. Además de ser inerte al sistema y ser un disolvente del producto, el disolvente orgánico polar debe ser también disolvente por lo menos para uno de los reactivos, y preferentemente para ambos. Los disolventes de la clase de la N,N-dialcoholcarboxilamida resultan útiles como disolventes en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, siendo preferidos los disolventes de más bajo peso molecular de esta clase, en particular la N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida. Estos disolventes se pueden eliminar fácilmente de la poliamida-ácido y/o artículos conformados de poliamida-ácido por evaporación, desplazamiento o difusión. Otros compuestos típicos de esta clase de disolventes son: N,N-diethylformamida, N,N-diethylacetamida, N,N-dimetilmetoxiacetamida, etc. Algunos disolventes orgánicos polares que se pueden utilizar al llevar a la práctica la presente invención son: dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidona, piridina, dimetilsulfona, hexametilfosforamida, tetrametilensulfona, dimetiltetrametilensulfona. Los disolventes pueden utilizarse solos, en combinaciones de disolventes, o en una combinación con no disolventes tales como benceno, benzonitrilo, dioxano, butirolactona: xileno, tolueno y ciclohexano. Sin embargo no se puede tolerar la adición de agua. Es necesario que el procedimiento se lleve a la práctica en una con-

10

15

20

25

30



3 7585

dición esencialmente anhidra.

5

La invención se comprenderá más claramente haciendoreferencia a los ejemplos que siguen. Estos ejemplos, que ilustran realizaciones específicas de la presente invención no deben considerarse como limitativos de la invención en forma alguna.

10

Por razones de conveniencia, se utilizarán abreviaturas - siempre que sea posible. Así DDP representa al 4,4'-diamino-difenilpropano, DDM, 4,4'-diamino-difenilmetano; PP, bencidina; POP, éter 4,4'-diamino-difenílico; PSP, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo; PSO₂P, 4,4'-diamino-difenilsulfona; PMDA, dianhídrido piromelítico; FPDA, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano; PEDA, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)éter; DMF, N,N-dimetilformamida; DMA, N,N-dimetilacetamida; P, piridina; AA, anhídrido acético; MPD, meta-fenilendiamina; PPD, para-fenilendiamina; B, butirolactona; HMD, hexametilendiamina; y DMHMD, 4,4'-dimetilheptametilendiamina.

15

Los ejemplos se resumen en la Tabla I. Los detalles de los ejemplos, cuando algunas de las composiciones se han conformado para formar estructuras tales como películas y filamentos, siguen a la tabla.

20

Se describe a continuación el procedimiento de preparación de algunos de los ingredientes importantes utilizados en los ejemplos:

El dianhídrido piromelítico utilizado se obtuvo bajo la forma de cristales blancos por sublimación del producto comercial a través de silica gel a 220-240°C y presión de 0,25-1 mm de mercurio.

25

La N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida se prepararon por destilación fraccionada sobre pentóxido de fósforo; siendo N,N-dimetilformamida la fracción que destila a 47,5°C y 17 mm de presión y siendo N,N-dimetilacetamida la fracción que destila a 73°C y 30 mm de presión.

30

- - - - -

31 OCT 1964

3 535

TABLA I

SUMARIO DE EJEMPLOS

Ejemplo	Gramos de Reactivos		ml de disolvente	Conversión	
	Diamina	Dianhídrido			
5	1	20,0 DDM	22,0 PMDA	200 DMF	Calor
	2	10,35 DDP	10,0 PMDA	60 DMF/P(1/1)	"
	3	3,0 DDM	3,3 PMDA	50 DMF	"
	4	9,15 POP	10,0 PMDA	100 DMF/P(3/2)	"
	5	9,38 PSP	10,0 PMDA	130 DMF/P(1/1)	"
10	6	5,17 DDP 4,22 PP	10,1 PMDA	75 DMF/P(3/2)	"
	7 ø	10,35 DDP	10,0 PMDA	50 DMF	"
	8 ø	3,0 DDM	3,3 PMDA	50 DMF	"
	9	10,35 DDP	10,0 PMDA	56 DMF	øø
	10	11,2 PSO ₂ P	10,0 PMDA	75 DMF/P(2/1)	øø
15	11	2,01 FP	2,37 PMDA	50 DMF	P/AA
	12	5,17 DDP 4,22 PP	10,1 PMDA	75 DMF/P(3/2)	P/AA
	13	11,2 PSO ₂ P	10,0 PMDA	150 DMF	P/AA
	14	9,8 PSP	10,0 PMDA	180 DMF	P/AA
20	15	1,30 POP	2,18 PEDA	30 P	
	16	80,0 POP	87,1 PMDA	464 DMA	Calor
	17	12,0 POP	13,0 PMDA	191 DMA	Calor
	18	0,7 POP	1,09 PEDA	25 DMA	Calor
	19	12,4 MPD	25,0 PMDA	145 DMF	Calor
25	20	6,2 MPD 6,2 PPD	25,0 PMDA	200 DMF/P(1/1)	"
	21	12,4 MPD	25,0 PMDA	175 DMF/P(4/3)	øø
	22	6,2 PPD	12,5 PMDA	120 DMA	P/AA
	23	12,4 MPD	25,0 PMDA	145 DMF	P/AA
30	24	12,4 MPD	10,0 PMDA	200 DMF/B(4/1)	P/AA
	-	-	-	-	-

∅ En los Ejemplos 7-8, 50 moles por ciento de los grupos ácido de la solución poliamida-ácido se convirtieron en la sal de trietilamonio.

∅∅ En los Ejemplos 9-10, 21 se agregaron cantidades estequiométricas de anhídrido acético/piridina a las soluciones de poliamida-ácido para convertir 30 moles por ciento de los grupos poliamida-ácido en la polimida correspondiente antes de la conversión final por la acción del calor.

5

TABLA I
(CONTINUACION)

Ejemplo	Formación de Poliamida-Ácido			Paso de Conversión	
	Reactivos		Disolvente	Sustancias Empleadas	
10	25	MPD	PMDA	DMA	AA/P
	26	PP	PMDA	DMF	AA/P/benceno
	27 ^{∅∅}	DDP	PMDA	DMF	AA/P
	28 ^{∅∅}	MPD PPD	PMDA	DMF	AA/P
	29 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P/ciclohexano
15	30 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P/acetonitrilo
	31 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P/cloroformo
	32 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P/benceno
	33 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P
	34 ^{∅∅}	MPD	PMDA	DMA	AA/P/tetracloruro de carbono
20	35	MPD PP	PMDA	DMA	AA/P/benceno
	36	MPD DDM	PMDA	DMF	AA/tetrametilensulfona
25	37	PSP	PMDA	DMF	AA/P/ciclohexano
	38	PSO ₂ P	PMDA	DMF	AA/P/ciclohexano
	39	MPD	PMDA	DMA/P	AA
	40	DDM	PMDA	DMA/P	AA
	41	DDM	PMDA	DMA/AA	AA/P/Acetato de etilo
30	42	POP	PMDA	DMA/P	AA

∅∅ En estos ejemplos, los grupos ácido de la poliamida-ácido fueron convertidos en la sal de trietilamonio.



TABLA I
(CONTINUACION)

<u>Ejemplo</u>	<u>Formación de Poliamida-Acido</u>		<u>Paso de Conversión</u>	
	<u>Reactivos</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Sustancias Empleadas</u>	
43	PSP	PMDA	P	AA
44	PSP	PMDA	DMA/P	AA
45	PPD	PMDA	DMA	AA/P
46	MPD	PMDA	DMF	AA/P
47	PP	PMDA	DMF	AA/P
48	DDP PP	PMDA	DMF/P	AA/P
49	PSO ₂ P	PMDA	DMF	AA/P
50	PSP	PMDA	DMF	AA/P
51	HMD	PMDA	DMA	AA/P/Benceno
52	DMHMD	PMDA	DMA	AA/P/benceno

EJEMPLO 1

Se disolvieron 20,00 gramos (0,101 mol) de 4,4'-diamino-difenilmetano en 150 ml de dimetilformamida. Se agregaron de a porciones 22,00 gramos (0,101 mol) de dianhídrido pirromelítico con agitación, mientras la solución se enfriaba externamente con agua circulante aproximadamente a 15°C. Se formó una pasta viscosa y se diluyó ulteriormente con 50 ml de dimetilformamida para proporcionar una solución de moldeo que contenía 18,1% en peso del ácido poliamídico. La viscosidad inherente era de 1,73 (solución al 0,5% en dimetilformamida).

Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,38 mm y se secaron a 120° durante 15 minutos bajo nitrógeno seco en un horno de circulación forzada. Las películas se fijaron sobre placas de acero con imanes, se secaron adicionalmente durante 15 minutos a 120° bajo nitrógeno, y luego se calentaron a 300°C en una estufa caliente al vacío para convertir la poliamida-ácido en la poliiimida. Las películas de poliiimida tenían las propiedades siguientes:



2. 5535

Viscosidad inherente - 0,9 (solución al 0,5% en ácido sulfúrico)

Densidad - 1,362

Módulo inicial a 23°C - 24 600 kg/cm²

5

a 200°C - 12 600 kg/cm²

Alargamiento a 23°C - 14%

a 200°C - 22%

Resistencia a la tracción a 23°C - 837 kg/cm²

a 200°C - 490 kg/cm²

10

Resistencia al impacto - 79,2 kg. cm/mm

Resistencia al desgarramiento - 193 g/5,08 mm desg./mm.

Retención del grado de tenacidad - 13 600

Estabilidad Hidrolítica - mayor que 100 horas en agua hirviente

24 horas en vapor de agua

15

Estabilidad térmica - mayor que 90 horas a 250°C en el aire

mayor que 24 horas a 310°C en el aire

Temperatura de resistencia cero - 785°C

Propiedades eléctricas.-

20

Resistividad de volumen (ohm-cm) - a 23°C - mayor que 2,5 X 10¹⁵

a 250°C -

mayor que 4,1 X 10¹¹

Constante dieléctrica (K)

Factor de disipación (D_f)

25

<u>Temp.</u>	<u>f</u>	<u>K</u>	<u>D_f</u>
23°C	10 ²	3,96	0,0044
23°C	10 ⁵	3,86	0,0086
250°C	10 ²	3,19	0,0109
250°C	10 ⁵	3,17	0,0019

Los ensayos se realizan de la manera siguiente:

30

Resistencia a la tracción, alargamiento y módulo de trac-



5 ción inicial: Estas mediciones se determinan a 23°C y 50% de humedad relativa. Se determinan alargando la muestra de película^Ø a una velocidad de 100% por minuto hasta que la muestra se rompe. La fuerza aplicada en el momento de la rotura en kg/cm² (kilogramo por centímetro cuadrado) es la resistencia a la tracción. El alargamiento o elongación es el aumento porcentual de longitud de la muestra en la rotura. El módulo de tracción inicial en kilogramos por centímetro cuadrado está relacionado directamente con la rigidez de la película. Se obtiene con la pendiente de la curva de alargamiento en función de la fatiga para un alargamiento del 1%; tanto la resistencia a la tracción como el módulo inicial a la tracción se refiere a la superficie de sección transversal inicial de la muestra.

15 Temperatura de resistencia cero: La temperatura de resistencia cero es aquella temperatura a la cual la película soporta una carga de 1,41 kg/cm² de sección transversal de la película durante no más ni menos de 5 ± 0,5 segundos. El ensayo se efectúa colocando la muestra en contacto con una barra caliente, habiéndose aplicado primeramente la carga adecuada, y determinando el tiempo necesario para la rotura. Se efectúa este ensayo a distintas temperaturas hasta determinar la temperatura de resistencia cero.

25 El grado de tenacidad se determina sometiendo la película de 0,025 a 0,18 mm de espesor a una serie de acciones de plegado doblando la película 180° y plegando, seguido por dobladura a 360° y plegado, para completar un ciclo. El número de ciclos de plegado que soporta la película antes de romperse en la línea de plegado se denomina en la presente memoria descriptiva "grado de tenacidad". Si una película no se puede plegar sin que se rompa, tiene un "grado de tenacidad" de 0,

30 ^Ø se cortaron las muestras con un cortador Thwing-Albert que cortaba muestras de 6,35 mm de ancho.



y si la película se rompe en el segundo ciclo, su "grado de tenacidad" es 1, y así sucesivamente. El "grado de tenacidad" de las películas de acuerdo con la presente invención debe ser por lo menos de 3.

5

Retención del grado de tenacidad: Este ensayo se utiliza para determinar la influencia del calor sobre la retención de la tenacidad. Incluye calentar el polímero a 360°C durante 20 minutos bajo nitrógeno, y determinar la pérdida de tenacidad causada por tal calentamiento. La retención del "grado de tenacidad" debe también ser por lo menos de 3.

10

15

20

25

Resistencia al impacto o resistencia al impacto neumático es la energía necesaria para romper una película expresada en kilogramo centímetros/mm de espesor de la muestra de película. Se determina midiendo la velocidad de una bola de 12,7 mm de diámetro que pesa 8,3 gramos acelerada mecánicamente por presión de aire, primero en vuelo libre y luego en un vuelo impedido por la rotura de una muestra de película de 44,4 mm x 44,4 mm. Las velocidades se miden tomando fotoeléctricamente los tiempos de pasaje de las bolas de acero entre 2 haces luminosos colocados con una separación determinada. La resistencia al impacto neumático se mide por la pérdida de energía cinética debida a la ruptura de la muestra de película y se calcula sustrayendo el cuadrado de la velocidad en vuelo impedido del cuadrado de la velocidad en vuelo libre y multiplicando el resultado por el peso del proyectil dividido por la aceleración de la gravedad. Este ensayo se efectúa a 23°C y 50% de humedad relativa, y las muestras para el ensayo se acondicionan durante 24 horas a 23°C y 50% de humedad relativa.

30

La resistencia al desgarramiento se mide en un probador de desgarramiento de Elmendorf. Se corta una película para formar tiras de ensayo de 63,5 x 140 mm cada una. Se acondicionan y prueban a 24°C y 35% de humedad relativa 10 de estas tiras cortadas según cada direc-



5 ción, esto es, 10 cuya dimensión más larga corre en la dirección de la máquina o dirección longitudinal o en la dirección en la cual se expulsó, moldeó o calandró la película, y 10 cuya dimensión más lar-
10 ga corre según una dirección transversal a la dirección de la máqui-
na. La máquina de ensayo consiste en una mandíbula estacionaria y una mandíbula movable montadas en un péndulo que oscila sobre un cojine-
te sustancialmente desprovisto de fricción equipado con medios para medir el arco máximo a través del cual oscilará el péndulo. Una vez
15 fijada la muestra en la máquina, se efectúa mediante una cuchilla -
montada en la máquina de ensayo un corte inicial de 20,6 mm según la
dirección correspondiente al desgarramiento subsiguiente. La fuerza
requerida para extender el desgarramiento inicial se mide por el tra-
bajo necesario para desgarrar la película a través de una distancia
20 dada que es de 50,8 mm. El trabajo se determina por la diferencia en
la oscilación de un péndulo, libre primero y luego trabado por el des-
garramiento de la película. Se pueden agregar pesos auxiliares al pé-
ndulo cuando la resistencia al desgarramiento de una única lámina de -
película excede la capacidad del péndulo solo. La escala del probador
de desgarramiento de Elmendorf, un instrumento normalizado en la in-
25 dustria papelera, está calibrada en gramos/50,8 mm de desgarramiento/
16 láminas. Dado que en el ensayo presente se utilizan 10 láminas, -
los valores obtenidos con la máquina de ensayo deben corregirse y por
lo tanto se los convierte en gramos/50,8 mm de desgarramiento/mm de -
espesor.

25 Las estabilidades hidrolítica y térmica resultan eviden-
tes en la descripción precedente de los resultados.

Las propiedades eléctricas se determinan de acuerdo con -
ensayos conocidos tales como los que se describen en la patente de in-
vención estadounidense No. 2.787.603.

3 105



5

Estos ejemplos se efectuaron sustancialmente según se describe con referencia al Ejemplo 1 utilizando los ingredientes que muestra la Tabla I. Debe observarse que para los Ejemplos 7 y 8, 50 moles por ciento de los grupos ácido de la solución de poliamida-ácido se convirtieron en la sal de trietilamonio. Las películas moldeadas se convirtieron todas en películas de poliimida calentando primero a 120°C, luego a 300°C según se describe en el Ejemplo 1. En los Ejemplos 9 y 10, se utilizó un proceso de conversión en dos pasos tal como se describe en la Tabla I.

10

Las propiedades de las películas de poliimida resultantes son las que aparecen en la Tabla II.

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Módulo de Tracción</u>	<u>Alargamiento.</u>	<u>Resistencia a la Tracción</u>	<u>Retención del grado de Tenacidad.</u>	<u>Viscosidad Inherente.</u>
15	26 000	7,4	838	3 \emptyset	0,5
	23 900	12	880	3 \emptyset	0,6
	24 600	10,4	915	3 \emptyset	0,8
	22 500	7,3	703	3 \emptyset	0,3
	35 200	4,2	767	3 \emptyset	0,3
20	23 200	5,8	661	3 \emptyset	0,8
	26 000	11	780	3 \emptyset	1,4
	21 100	6,2	707	3 \emptyset	0,5
	24 600	14	598	3 \emptyset	0,3 \emptyset

\emptyset mayor que

25

EJEMPLOS 11 - 14

30

Se prepararon las soluciones de poliamida-ácido sustancialmente según se describe en el Ejemplo 1 utilizando los ingredientes señalados en la Tabla I. Las soluciones se moldearon para formar películas mediante una cuchilla graduada con abertura de 0,38 mm. Después de secar durante 15 minutos bajo nitrógeno seco en una estufa de tiro for



30-35

zado, las películas de poliamida-ácido se despegaron de las placas de vidrio y se convirtieron por medios químicos en películas de poliimida.

5 En el ejemplo 11, la película se remojó en una mezcla 2/2/1 de benceno/piridina/anhidrido acético durante 20 horas para efectuar la conversión en poliimida. Se secó entonces la película a 180°C durante 2 horas y luego se calentó a 500°C durante un minuto.

10 En los Ejemplos 12-14, las películas se remojaron durante 24 horas en una mezcla 15/1/1 de ciclohexano/piridina/anhidrido acético, luego se extrajeron en dioxano durante una hora y finalmente se secaron a 130°C durante una hora.

Las propiedades de las películas resultantes se proporcionan en la Tabla III.

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Módulo de Tracción</u>	<u>Alargamiento</u>	<u>Resistencia a la Tracción</u>	<u>Retención del grado de tenacidad</u>
11	59 800	14	1050	3 0
12	36 600	16,2	840	3 0
13	25 300	15	584	3 0
20 14	21 100	6,5	632	3 0

∅ mayor que

EJEMPLO 15

25 Este ejemplo se efectuó sustancialmente según se describe con respecto al Ejemplo 1 utilizando los ingredientes que da la Tabla I. Se observará que se utilizaron 2,18 gramos de dianhidrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano.

Se preparó una película de poliimida como en el Ejemplo 1. La película era tenaz, con propiedades similares a las que muestra la Tabla II y con una retención del grado de tenacidad superior a 3.

30 EJEMPLO 16



Se colocaron en un frasco de tres bocas de 200 ml, 80,0000 gramos (0,3996 mol) de éter bis(p-aminofenilico), y 87,1370 gramos (0,3996 mol) de dianhídrido piromelítico. Se agregaron 473 gramos de N,N-dimetilacetamida y 473 gramos de tolueno y la mezcla se mantuvo -
5 bajo atmósfera de nitrógeno mientras se la agitaba durante cuatro horas. Resultó una solución muy viscosa. 48,5 gramos de esta solución - de poliamida-ácido se diluyeron con 23 gramos de N,N-dimetilacetamida y dispersaron en esta solución 5,46 gramos de dióxido de titanio ruti-
10 lo. La poliamida-ácido pigmentada se depositó sobre un sustrato de co- bre y se convirtió en la polimida insoluble por vía térmica. La pelí- cula se colocó en una estufa a 100°C y se elevó la temperatura a 370°C durante un período de 35 minutos. La película exhibía características de adhesión satisfactorias bajo ensayos tales como dobladuras agudas, deformación convexa y cóncava, y ensayo con cinta de celofán.

EJEMPLO 17

Se colocaron en un frasco de tres bocas de 500 ml, 12,0000 gramos (0,0550 mol) de éter bis(p-aminofenilico), y 13,0200 gramos (0,0550 mol) de dianhídrido piromelítico. Se agregaron 183 gramos de N,N-dimetilacetamida y la mezcla se mantuvo bajo una atmósfera de ni-
20 trógeno. La mezcla se agitó durante cinco horas y resultó una solu- ción viscosa. La solución de poliamida-ácido se diluyó hasta 11% de sólidos mediante la adición de 20 gramos de N,N-dimetilacetamida. La viscosidad inherente de la poliamida-ácido por dilución a 0,5% de só-
25 lidos en N,N-dimetilacetamida era de 1,1.

Esta solución de poliamida-ácido (11% de sólidos) se utili-
zó para recubrir un alambre de cobre de 0,455 mm de diámetro mediante
trafilas de recubrimiento y este alambre recubierto se pasó vertical-
mente a través de un horno (1219 mm de altura). La temperatura del hor-
no variaba desde 150°C en la parte inferior hasta 370°C en la parte su-
30 perior y la velocidad del alambre era de 2,44-3,05 metros/minuto. Al -



pasar a través del horno, la poliamida-ácido se convertía termicamente en la polimida. Se aplicaron 10 capas para obtener un recubrimiento de polimida correspondiente a un aumento del diámetro de 0,046 a 0,048 mm. Se obtuvo un recubrimiento flexible y no quebradizo.

5

Las características de este alambre recubierto de polimida ϕ son las siguientes:

Rigidez dieléctrica - 134 000 voltios por mm

Resistencia de aislamiento - infinita

Temperatura de corte a través - 485°C

10

Constante dieléctrica (100 c/s) - 378

Factor de disipación (100 c/s) - 0,0029

15

Resisten los disolventes orgánicos comunes (hexano, acetato de etilo, acetona, xileno, N,N-dimetilacetamida, etanol, cloroformo) y los ácidos diluidos (ácido clorhídrico al 5% y ácido sulfúrico), pero el recubrimiento es atacado por una solución acuosa de hidróxido de potasio al 1%.

20

Los ensayos acelerados para determinar la vida del aislamiento a temperaturas elevadas efectuados a distintas temperaturas - que van desde 220°C hasta 280°C y representados sobre un gráfico de tiempo en función de la temperatura muestran que este aislamiento es un agente excelente para su utilización en equipo eléctrico de Clase H cuando la línea resultante de la representación gráfica se extrapola hasta las temperaturas correspondientes a las respectivas clases - de aislamiento, según se define en el ensayo N°. 57 de la A.I.E.E.

EJEMPLO 18

25

A una mezcla de 1,0894 gramo (0,00351 mol) de dianhídrido

30

ϕ Los procedimientos para llevar a cabo la caracterización del alambre recubierto se describen en la patente de invención estadounidense, concedida a Sanders, No. 2.787.603, columna 4, línea 53 y siguientes.



30 5535

5 de bis(3,4-dicarboxifenil)éter (p.f. 230-233°C) y 0,7037 gramo (0,0035 mol) de éter 4,4'-diaminodifenílico, se agregaron 25 ml de N,N-dimetilacetamida. Luego de la agitación, los monómeros disueltos daban una solución incolora, ligeramente viscosa con una viscosidad inherente en 0,5% N,N-dimetilacetamida de 0,74.

10 Se prepararon entonces películas delgadas de poliamida-ácido vertiendo porciones de la solución poliamida-ácido sobre una placa de vidrio y permitiendo que el disolvente se evaporara bajo una corriente de nitrógeno. Luego se convirtieron por acción del calor las películas de poliamida-ácido en películas de poliimida en un tubo de vidrio calentado por un horno de tubo hendido. Las películas de poliamida-ácido se calentaron lentamente bajo una corriente de nitrógeno a 15 325°C, requiriendo el proceso aproximadamente cinco horas. Las películas de poliimida así obtenidas eran transparentes, ligeramente amarillentas, tenían un grado de tenacidad superior a 3, y poseían las propiedades siguientes:

- 20 Temperatura de pegadura - aproximadamente 305°C
- Resistencia a la tracción - 1160 kg/cm²
- Alargamiento - 22%
- Módulo de tracción a la temperatura ambiente - 5250 kg/cm²
- Constante dieléctrica - 3,81
- Factor de disipación - 0,0012

EJEMPLO 19

25 Se disolvieron 12,4 gramo (0,115 mol) de metafenilendiamina en 75 ml de dimetilformamida. Se agregaron de a porciones 25,00 gramos (0,115 mol) de dianhídrido piromelítico con agitación, mientras la solución se enfriaba externamente con agua circulando aproximadamente a 15°C. La última porción del dianhídrido se agregó en 10 ml de dimetilformamida. Se formó una pasta viscosa y se la diluyó ulteriormente 30 con 60 ml de dimetilformamida y luego se filtró a través de un filtro



se proporcionan en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Ejemplo</u>	<u>Módulo de Tracción</u>	<u>Alargamiento</u>	<u>Resistencia a la Tracción</u>	<u>Retención del grado de Tenacidad</u>	<u>Viscosidad Inherente.</u>
26	35 200	5	1000	3 ϕ	0,3 ϕ
27	30 900	5	845	3 ϕ	0,39

ϕ mayor que

EJEMPLOS 28 - 30

10 Las soluciones de poliamida-ácido se prepararon sustancialmente según se describe con referencia al Ejemplo 25 utilizando los ingredientes que señala la Tabla I. Las soluciones se moldearon en forma de películas sobre placas de vidrio. Después de secar durante 30 minutos, se desprendieron las películas de poliamida-ácido de las placas de vidrio y se convirtieron por procedimientos químicos en películas de poliimida.

15 En el Ejemplo 28, la película se remojó durante 24 horas en una mezcla 3/2 de piridina/anhídrido acético para efectuar la conversión en poliimida. Se sumergió luego la película en dioxano durante 20 2 horas, se secó a 130°C durante una hora y luego se calentó a 380°C durante un minuto.

25 En los Ejemplos 29-30, las películas se remojaron durante 48 horas en una mezcla 15/1/1 de ciclohexano/piridina/anhídrido acético, se extrajeron luego en dioxano durante una hora y luego se secaron a 120°C durante una hora.

Las propiedades de las películas resultantes se indican en la Tabla V.



TABLA V

<u>Ejemplo</u>	<u>Módulo de Tracción</u>	<u>Alargamiento</u>	<u>Resistencia a la Tracción</u>	<u>Retención del grado de Tenacidad</u>
28	36 600	5,5	1000	3%
29	22 500	12	661	3%
30	25 300	11	731	3%

Ø mayor que

EJEMPLO 25

10 Se disolvieron 6,2 gramos de meta-fenilendiamina en 50 ml de dimetilacetamida. Se enfrió la solución (camisa de agua a ca. 15°C) y se agregaron de a porciones 12,5 gramos de dianhídrido piromelítico mientras se agitaba. Se agregaron 25 ml de dimetilacetamida para proporcionar una solución de poliamida-ácido que contenía 20,8% de polímero en peso. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,25 mm y se secaron a 120-130°C durante 30 minutos. La viscosidad inherente de la solución de polímero medida en una solución al 0,5% de DMA era de 0,91.

15 La película se remojó durante la noche en una mezcla de 180 ml de benceno, 120 ml de piridina y 50 ml de anhídrido acético. Se secó la película a 160°C al vacío durante 2 horas para proporcionar una película fuerte, tenaz, flexible. Su espectro infrarrojo indicó que se había obtenido una película de poliimida.

EJEMPLO 26

25 Se disolvieron 16,9 gramos de bencidina en 100 ml de dimetilformamida. Se agregó de a porciones mientras se agitaba y enfriaba (camisa de agua a ca. 15°C) 20,0 gramos de dianhídrido piromelítico. Se formó una solución viscosa y luego se la diluyó con 150 ml de DMF para proporcionar una solución de poliamida-ácido que contenía 13,5% de polímero en peso. La viscosidad inherente medida en una solución al 0,5%

30

3 55 5

34



5

de DMF era de 1,8. La solución de polímero se moldeó con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,38 mm en películas y se secó a 120°C bajo tiro forzado durante 20 minutos. Las películas se remojaron en una mezcla de 230 ml de benceno, 200 ml de piridina y 100 ml de anhídrido acético durante por lo menos 20 horas. Se secaron entonces las películas a 180°C en el vacío durante 2 horas para obtener películas de poliimida tenaces, flexibles.

EJEMPLO 28

10

Se pesaron en un vaso con pico y se mezclaron 10,35 gramos de 4,4'-diamino-difenilpropano, y 10,0 gramos de dianhídrido piromelítico. A la mezcla sólida se agregaron 75 ml de dimetilformamida con agitación mientras se enfriaba (camisa de agua a ca. 11°C). Una vez disueltos los sólidos, la solución de disolvente obtenida tenía una viscosidad inherente medida en una solución al 0,5% de DMA de 0,74. La solución de poliamida-ácido se diluyó con 50 ml de dimetilformamida y luego se agregaron 5,5 ml de trietilamina.

15

20

Una porción de la pasta de moldeo que contenía la trietilamina se vertió dentro de una mezcla de anhídrido acético (50 ml) y piridina (120 ml) en un mezclador Waring y se agitó durante 30 minutos. Se obtuvo un precipitado amarillo. La reacción pareció haberse completado dentro de 5 minutos. El precipitado se filtró, se lavó con benceno, y se secó a 120°C en el vacío durante 120 minutos, el espectro infrarrojo del polvo mostró que se trataba de un polvo de poliimida.

25

EJEMPLO 28

30

Se pesaron en un frasco y se mezclaron, 8,7 gramos de metafenilendiamina y 3,7 gramos de parafenilendiamina y 25,0 gramos de dianhídrido piromelítico. La mezcla sólida se agitó en porciones en 100 ml de dimetilformamida, mientras la solución se enfriaba (camisa de agua a ca. 15°C). La última porción se agregó con 50 ml de dimetil-



formamida para proporcionar una solución de poliamida-ácido que contenía 20,6% de polímero, en peso. La viscosidad inherente medida en una solución al 0,5% de DMA era de 1,5.

5 A una porción de 110 gramos de la solución del polímero - se agregaron 9,5 ml de trietilamina y 50 ml de dimetilformamida. El - polímero comenzó a precipitar y entonces a esta mezcla se agregaron 4,5 ml de anhídrido acético y 7,5 ml de piridina y 100 ml de ácido - acético para lograr una solución amarilla, viscosa luego de alguna - 10 agitación. Una porción de la solución de poliamida-ácido se moldeó con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,025 mm y se secó a 120-130°C durante 15 minutos. Las películas se convirtieron luego en la poliimida correspondiente por remojamiento en un gran exceso de - una mezcla de piridina-anhídrido acético (3/2 en volumen) durante 12 15 horas. Las películas se secaron durante una hora a 130°C, luego duran te una hora a 250°C en el vacío. Se trataron térmicamente entonces - las películas a 380°C (en el aire) durante 5 minutos para obtener pe- lículas tenaces, flexibles.

EJEMPLOS 29-32

20 Se pesaron y mezclaron en un frasco 6,2 gramos de meta-fe nilendiamina, y 12,5 gramos de dianhídrido piromelítico. Esta mezcla se agregó en porciones en 50 ml de dimetilacetamida con agitación y - enfriamiento (camisa de agua a ca. 15°C). La última porción se agregó con 10 ml de dimetilacetamida y se obtuvo una solución viscosa de po- 25 liamida-ácido. Se agregaron 8 ml de trietilamina con 15 ml de dime- tilacetamida para proporcionar una solución de la sal de trietilamina del polímero. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que te- nía una abertura de 0,25 mm y se secaron a 120°C durante 15 minutos - en una estufa de tiro forzado.

30 Las películas se remojaron en un baño químico, consisten- te en 30 ml de piridina, 30 ml de anhídrido acético, más 450 ml de di-

31-35



5 solvente. El disolvente en estos casos era: Ejemplo 29, ciclohexano; Ejemplo 30, acetonitrilo; Ejemplo 31, cloroformo; y Ejemplo 32, benceno. El grado en que la conversión era completa se verificó calentando la película en una estufa a 400°C. Las películas se extrajeron con dioxano, y se secaron 110°C durante una hora. La conversión era completa en los Ejemplos 29 y 30 luego de 16 horas, y en los Ejemplos 31 y 32 la conversión resultó completa después de 40 horas. En todos los casos, las películas de poliimida obtenidas eran tenaces y flexibles.

10 EJEMPLOS 33 - 34

15 La polimerización se llevó a cabo en la forma indicada - en los Ejemplos 28 - 31 con la excepción de que se agregaron 120 ml de dimetilacetamida con los 8 ml de trietilamina para proporcionar una solución de la sal de trietilamina de la poliamida-ácido. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,38 mm y se secaron a 120°C durante 15 minutos en una estufa de tiro forzado.

20 Las películas se remojaron en baños químicos consistentes en 220 ml de piridina más 280 ml de anhídrido acético en el Ejemplo 33, y 22 ml de piridina más 28 ml de anhídrido acético más 450 ml de tetracloruro de carbono en el Ejemplo 34. En ambos casos, se obtuvieron películas de poliimida aceptables (tenaces, flexibles). La conversión en el Ejemplo 33 resultó completa al cabo de 24 horas. En el Ejemplo 34, la conversión era completa al cabo de 4 días. Las películas fueron extraídas con dioxano y secadas a 120°C.

25 EJEMPLO 35

30 Se pesaron en un frasco 6,2 gramos de meta-fenilendiamina, y 10,56 gramos de bencidina más 25,1 gramos de dianhídrido piromelítico. La mezcla sólida se agregó de a porciones en 100 ml de DMF, con agitación y enfriamiento (camisa de agua a ca. 15°C) durante la adición.



la solución de poliamida-ácido se volvió muy viscosa y se agregaron 400 ml de DMF. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,50 mm y se secaron a 120-130°C durante 15 minutos. Las películas fueron convertidas en la poliimida correspondiente remojando en una mezcla 90/6/6 (en volumen) de ciclohexano/piridina/anhidrido acético durante 24 horas. Las películas se extrajeron con dioxano durante una hora y se calentaron a 130° durante 2 horas. Las películas de poliimida eran tenaces y flexibles.

EJEMPLO 36

Se pesaron, mezclaron y agregaron por porciones en 100 ml de DMF con agitación y enfriamiento (camisa de agua a ca. 15°C), 6,2 gramos de metafenilendiamina, y 11,4 gramos de 4,4'-diamino-difenilmetano y 25,0 gramos de dianhidrido piromelítico.

Gradualmente, se diluyó la mezcla de reacción para obtener una solución final de poliamida-ácido que contenía 42,6 gramos de polímero (3% en peso), 190 ml de DMF y 126 ml de piridina. Las películas se moldearon con cuchillas graduadas que tenían aberturas de 0,38 y 0,50 mm y se secaron a 120°C durante 6-10 minutos. La viscosidad inherente era de 2,03 medida en una solución al 0,5% de DMF. Las películas se sumergieron en una mezcla 4/1 de tetrametilensulfona/anhidrido acético durante por lo menos una hora. Se extrajeron las películas con dioxano y luego se secaron a 120°C.

EJEMPLO 37

Se disolvieron 10,0 gramos de sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo en 75 ml de dimetilformamida. Se agregaron por porciones 10,15 gramos de dianhidrido piromelítico con agitación y enfriamiento durante un periodo de 15 minutos para obtener una solución viscosa de la correspondiente poliamida-ácido. La última parte del dianhidrido se agregó con 25 ml de dimetilformamida. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,38 mm y se secaron bajo



5

nitrógeno en una estufa de tiro forzado a 120°C durante 10-15 minutos. La viscosidad inherente de la solución de poliamida-ácido era de 1,2, medida en una solución al 0,5% de DMF. Las películas se remojaron entonces en una mezcla 13/1/1 de ciclohexano/anhídrido acético/piridina. Al cabo de 3 días se derramó la solución, se lavaron las películas con dioxano y se remojaron en dioxano durante una hora. Se secaron entonces las películas a 120°C durante 15 minutos y luego se calentaron a 300°C durante 15 minutos. Las propiedades físicas de las películas a 23°C eran:

10

Módulo inicial - 20 400 kg/cm²

Alargamiento - 7,8%

Resistencia a la tracción - 668 kg/cm²

La película se trató entonces térmicamente a 380°C durante un minuto con las propiedades físicas resultantes siguientes:

15

Módulo inicial - 18 300 kg/cm²

Alargamiento - 10,8%

Resistencia a la tracción - 731 kg/cm²

EJEMPLO 38

20

Se pesaron, mezclaron y agregaron por porciones en 16 ml de DMF con agitación y enfriamiento (camisa de agua a ca. 15°C) dentro de un período de 90 minutos, 10,0 gramos de dianhídrido piromelítico, y 11,39 gramos de 4,4'-diamino difenilsulfona. La última porción de los reactivos se agregó con 20 ml de DMF. Se permitió que la reacción prosiguiera durante 40 horas para obtener una solución de poliamida-ácido que contenía 22% de polímero en peso. La viscosidad inherente era de 0,64 medida en una solución al 0,5% de DMF. Las películas se moldearon con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,25 mm y se secaron a 120°C en una estufa de tiro forzado durante 10 minutos. Las películas se remojaron en ciclohexano/piridina/anhídrido acético 13/1/1 durante 3 días, luego se remojaron en dioxano y se seca

25

30



ron a 120°C durante 15 minutos para proporcionar películas autosopor-
tantes satisfactorias.

EJEMPLO 39

5 Se preparó una solución de poliamida-ácido mezclando y -
agitando lo siguiente, con exclusión de humedad, durante 18 horas a
la temperatura ambiente:

5,407 partes de meta-fenilendiamina

10,906 partes de dianhídrido piromelítico

47,15 partes de dimetilacetamida

10 32,78 partes de piridina

Se quitó una porción de la solución viscosa resultante, se diluyó con
dimetilacetamida a 0,5% y se determinó la viscosidad inherente a 30°C.
El valor hallado resultó ser 1,94. Se hiló la solución a través de -
una hilera con 100 agujeros de 0,076 mm de diámetro cada uno en un ba-
15 ño de anhídrido acético a la temperatura ambiente. La carrera a través
del baño era de 914 mm. Se retiraron los filamentos del baño alrede-
dor de un rodillo a 9,75 metros por minuto y luego hacia otro rodillo
a 16,5 m/min para dar una relación de estirado de 1,7. Se extrajeron
luego los filamentos en agua durante una hora y se secaron. Las pro-
20 piedades físicas de los filamentos resultantes eran: tenacidad, 1,3
gramos/denier; alargamiento 45%; módulo inicial de tracción, 30 gra-
mos/denier. Cuando el arrollamiento del segundo rodillo era de 21,2
m/min (relación de estirado de 2,2 I) los filamentos tenían: tenaci-
25 dad, 2,2 gramos/denier; alargamiento, 22%; módulo inicial a la trac-
ción, 43 gramos/denier.

EJEMPLO 40

Por el procedimiento del Ejemplo 39, se preparó una solu-
ción de poliamida-ácido con lo siguiente:

9,913 partes de 4,4'-diamino-difenilmetano

30 10,906 partes de dianhídrido piromelítico



31-105

47,08 partes de dimetilacetamida

49,15 partes de piridina.

5

La viscosidad inherente era de 1,4. Se hiló desde una hilera con 27 agujeros sobresalientes de 0,127 mm de diámetro cada uno. Se obtuvieron filamentos en la forma descrita en el Ejemplo 38 utilizando velocidades de rodillos, relaciones de estirado y teniendo las propiedades físicas que muestra la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>1er. rodillo.</u> (metros/minuto)	<u>2do. rodillo</u> (metros/minuto)	<u>Relación de estir.</u> (veces)	<u>T/E/M₁</u>
10	2,59	2,7	1,05	0,95/71/22
	2,59	5,03	1,94	1,5/27/29
	2,89	4,72	1,63	1,3/37/27
	6,1	9,45	1,55	1,4/29/31
15	9,0	10,7	1,19	1,5/29/32

donde T es la tenacidad en gramos/denier, E es el % de alargamiento y M₁ es el módulo inicial de tracción gramos/denier.

20

Calentando los filamentos de B a 300°C durante 5 minutos las propiedades mejoraron hasta 3,0/28/50. El estirado ulterior de los filamentos en C en 2,2 veces adicionales mejoró las propiedades hasta 3,4/26/65.

EJEMPLO 41

25

Se preparó un polímero similar al del Ejemplo 40 mezclando lo siguiente a 0-25°C durante 6 horas: 15,84 partes de 4,4'-diamino-difenilmetano; 17,44 partes de dianhídrido piromelítico; 100 partes de dimetilacetamida. La solución viscosa se diluyó con 18 partes de dimetilacetamida y 20 partes de anhídrido acético. Se hiló la solución a través de una hilera con 100 agujeros de 0,076 mm de diámetro cada uno dentro de un baño de 80% de acetato de etilo, 10% de piridina y 10% de anhídrido acético. El desplazamiento a través del baño era

30



3 5

5 de 1,83 metros. Los filamentos se retiraban a 6,4 m/min y se estira-
ban 2,05 veces por pasaje alrededor de un segundo rodillo a 13,1 m/min.
Los filamentos se secaron al aire, se calentaron a 150°C durante 30 -
minutos, 300°C durante 20 minutos, y finalmente a 400°C durante 4 mi-
nutos. Las propiedades de los filamentos eran 19/22/25 (T/E/M₁) y el
denier individual de los filamentos era de 3,8.

EJEMPLO 42

Se preparó una solución de polímero por el método del -
Ejemplo 41 con lo siguiente:

10

20,00 partes de éter 4,4'-diamino-difenílico

21,80 partes de dianhídrido piromelítico

100 partes de dimetilacetamida

68 partes de piridina

15

La viscosidad inherente era de 1,13. Los filamentos se prepararon hi-
lando la solución a través de una hilera con 100 agujeros de 0,076 mm
de diámetro cada uno en un baño de anhídrido acético con un desplaza-
miento a través del baño de 1,83 metros. Los filamentos se condujeron
alrededor de un primer rodillo a 2,05 m/min y luego un segundo rodi-
llo a 7,18 m/min para dar una relación de estirado de 3,5. Luego de -
secar al aire los filamentos de 3,6 denier cada uno tenían las propie-
dades siguientes: 2,2/11,5/63 (T/E/M₁). Los filamentos después de ca-
lentarse a 600°C durante 2 minutos bajo nitrógeno tenían las propieda-
des de 4,5/8,4/65 (T/E/M₁).

20

EJEMPLO 43

25

Se preparó una poliamida-ácido por el procedimiento del -
Ejemplo 41 con lo siguiente:

2,16 partes de sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo

2,18 partes de dianhídrido piromelítico

20 partes de piridina

30

La viscosidad inherente era de 1,37. La solución se diluyó con 6,7 par



tes de piridina y se hiló como en los Ejemplos anteriores en anhídrido acético para obtener filamentos satisfactorios.

EJEMPLO 44

Se preparó un polímero similar al del Ejemplo 43 por el procedimiento descrito en el Ejemplo 39 con lo siguiente:

10,816 partes de sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo

10,906 partes de dianhídrido piromelítico

47,15 partes de dimetilacetamida

39,76 partes de piridina

La viscosidad inherente era de 1,20. La solución de poliamida-ácido resultante se hiló en anhídrido acético, como en el Ejemplo 39. Los filamentos se retiraban a 2,3 m/min y luego se arrollaban hasta 4,6 m/min para obtener una relación de estirado de 2. Las propiedades de los filamentos eran 1,67/35/29 (T/E/M₁). Con una relación de estirado de 2,5 durante la hilatura y un estirado ulterior de 2,3 veces, las propiedades eran 2,2/39/29 (T/E/M₁).

EJEMPLO 45

Se agregaron de a porciones 25,00 gramos (0,115 mol) de dianhídrido piromelítico con agitación mientras la solución se enfriaba externamente con agua circulante aproximadamente a 15°C. La última porción del dianhídrido se agregó en 10 ml de dimetilformamida. Se formó una pasta viscosa y se la diluyó ulteriormente con 60 ml de dimetilformamida y luego se filtró a través de filtro a presión.

Se moldearon películas sobre placas de vidrio y se secaron al vacío a 80°C durante 30 minutos. Después de retirarlas de las placas, las películas se remojaron en una mezola 15/1/1 de ciclohexano/piridina/anhídrido acético durante 48 horas, se extrajeron luego en dioxano durante una hora y luego se secaron a 120°C durante una hora. La placa con la película se calentó entonces a 300°C en una estufa caliente al vacío durante 15 minutos para mejorar las propiedades



de la poliimida. Las películas de poliimida tenían las propiedades -
siguientes:

5

Módulo de tracción - 22 500 kg/cm²

Alargamiento - 12%

Resistencia a la tracción - 660 kg/cm²

Retención del grado de tenacidad - mayor que 3

EJEMPLO 46

10

Se preparó una solución de poliamida-ácido sustancialmen-
te según se describe en el Ejemplo 45 utilizando 6,2 gramos de parafe
nilendiamina, 12,5 gramos de dianhídrido piromelítico y 120 ml de di-
metilacetamida. La solución se moldeó en una película sobre una placa
de vidrio. Luego de secar 80°C durante 30 minutos, se desprendió la -
película de poliamida-ácido de las placas de vidrio y se convirtió en
películas de poliimida por remojamiento en una mezcla 3/2 de piridi-
na/anhídrido acético durante 24 horas. La película se sumergió en dio
xano durante 2 horas, se secó a 130°C durante una hora y luego se ca-
lentó a 380°C durante un minuto.

15

Se insertan a continuación las propiedades de la película
resultante.

20

Módulo de tracción - 36 600 kg/cm²

Alargamiento - 5,5%

Resistencia a la tracción - 985 kg/cm²

Retención del grado de tenacidad - mayor que 3

EJEMPLOS 47 - 50

25

Las soluciones de poliamida-ácido se prepararon sustancial
mente según se describe en el Ejemplo 45 utilizando los ingredientes -
que señala la Tabla V.

30



TABLA V

Ejemplo	Gramos de Reactivos		ml. de Solvente
	Diamina	Dianhídrido	
47	2,01 PP	2,37 PMDA	50 DMF
48	5,17 DDP 4,22 PP	10,1 PMDA	75 DMF/E(3/2)
49	11,2 PSO ₂ P	10,0 PMDA	150 DMF
50	9,8 PSP	10,0 PMDA	180 DMF

Las soluciones se moldearon formando películas con una -
cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,38 mm. Después de secar
durante 15 minutos bajo nitrógeno seco en una estufa de tiro forzado,
se desprendieron las películas de poliamida-ácido de las placas de vi-
drio y se convirtieron en películas de poliimida.

En el Ejemplo 47, la película se remojó en una mezcla 2/2/
1 de benceno/piridina/anhídrido acético durante 20 horas para llevar a
cabo la conversión en poliimida. Se secó entonces la película a 180°C
durante 2 horas y se calentó luego a 500°C durante un minuto.

En los Ejemplos 48-50, las películas se remojaron durante
24 horas en una mezcla 15/1/1 de ciclohexano/piridina/anhídrido acéti-
co, se extrajeron luego en dioxano durante una hora y luego se secaron
a 130°C durante una hora.

Se proporcionan en la Tabla VI las propiedades de las pelí-
culas resultantes.

TABLA VI

Ejemplo	Módulo de Tracción	Alarga- miento.	Resistencia a la Tracción.	Retención del grado de Tenacidad
47	59 700	14	1250	3Ø
48	36 600	16,2	838	3Ø
49	35 300	15	581	3Ø
50	21 100	6,5	632	3Ø

Ø mayor que



3 5535
EJEMPLO 51

5 Se disolvieron 5,8 gramos de hexametildiamina en 83 ml de dimetilacetamida. Se enfrió la solución (camisa de agua a ca. 15°C) y se agregaron de a porciones 10,9 gramos de dianhídrido piromelítico con agitación. Inicialmente se formó una sustancia blanca gomosa que se disolvió por agitación. La solución de poliamida-ácido resultante contenía 16,7% de polímero, en peso. Se moldearon películas con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,25 mm y se secaron a 120-130°C durante 30 minutos.

10 Se remojó la película durante toda la noche en una mezcla de 180 ml de benceno, 120 ml de piridina y 50 ml de anhídrido acético. La película se secó a 160°C en el vacío durante 2 horas para obtener una película fuerte, tenaz, flexible. Su espectro infrarrojo indicaba que se había obtenido una película de poliimida.

15 EJEMPLO 52

20 Se disolvieron 7,9 gramos de 4,4'-dimetilheptametildiamina en 81 ml de dimetilacetamida. Se agregó de a porciones 10,9 gramos de dianhídrido piromelítico, con agitación y enfriamiento (camisa de agua a ca. 15°C). Se formó inicialmente una sustancia gomosa blanca que se disolvió por agitación para proveer una solución viscosa. La solución contenía 18,8% en peso, de la poliamida-ácido. La solución de polímero se moldeó para formar una película con una cuchilla graduada que tenía una abertura de 0,25 mm y la película se secó a 120°C bajo tiro durante 30 minutos.

25 La película se sumergió en una mezcla de 180 ml de benceno 120 ml de piridina y 50 ml de anhídrido acético durante toda la noche. Se secó la película entonces a 160°C en el vacío durante 2 horas para proporcionar una película de poliimida fuerte como tenaz y flexible.

30 El procedimiento que se está describiendo se refiere especialmente a la preparación de poliimidadas por un procedimiento de dos -



pasos en el cual se forma en el primer paso una poliamida-ácido y la poliamida-ácido se convierte en una poliimida por tratamiento con anhídrido acético en el segundo paso. Deberá entenderse que se pueden utilizar otros agentes orgánicos dehidratantes en el segundo paso. Así, pueden ser útiles en lugar del anhídrido acético, los anhídridos de ácidos alifáticos primarios incluyendo el anhídrido propiónico, anhídrido butírico y anhídrido valérico.

También es evidente de acuerdo con algunos de los ejemplos que anteceden (Ejemplos 28, 37, 40-42 y 45-47) que se pueden obtener mejoras en los productos de poliimida agregando al procedimiento un tercer paso.

El tercer paso comprende calentar la poliimida hasta una temperatura de 300-600°C durante un corto intervalo (15 segundos a 20 minutos).

Las poliimidadas preparadas por el proceso de acuerdo con la presente invención hallan muchas aplicaciones en una amplia variedad de formas y conformaciones físicas. Se encuentran entre las más significativas de estas formas las películas y fibras. La combinación útil de características físicas y químicas deseables de este polímero es única. Las películas y fibras hechas con este polímero no solamente poseen propiedades físicas excelentes a la temperatura ambiente, sino que retienen su resistencia y excelente respuesta a la fatiga a temperaturas elevadas durante períodos prolongados de tiempo. La calidad de este tipo ofrece utilidad comercial en una amplia variedad de usos finales. Los polímeros de poliimida poseen resistencia excelente a las atmósferas corrosivas, resistencia destacada a la degradación por partículas de alta energía y radiación de rayos gama. El polímero resiste la fusión ante exposición a 500°C durante períodos prolongados y retiene mientras tanto una proporción hasta ahora no lograda de sus propiedades físicas correspondientes a la temperatura ordinaria. Debido



a la poco usual y sorprendente solubilidad del precursor del polímero (la poliamida-ácido) en el proceso de su preparación, este precursor de polímero se puede someter a proceso para obtener artículos con formados tales como películas y fibras por técnicas convencionales y luego convertirse in situ en el polímero de poliimida.

Las películas de la poliimida se pueden utilizar en todos aquéllos casos en que se han utilizado películas hasta el presente. - Sirven ventajosamente en una amplia variedad de aplicaciones correspondientes a envolturas, embalajes y envases. Adicionalmente, el polímero en distintas formas se puede utilizar en materiales de tapizado interior para automóviles y aviones, detalles decorativos, aislamiento eléctrico de alta tensión tal como el de las ranuras, utilización en transformadores secos, capacitores, envolturas de cables, etc., envases de mercaderías que deben exponerse a temperatura elevada o radiación de alta energía mientras se encuentran dentro del envase, tuberías resistentes a la corrosión, instalaciones de conductos, recipientes y recubrimientos para recipientes, y estructuras laminadas en las cuales las películas están adheridas a las hojas o láminas metálicas, y una variedad de otros usos similares y relacionados. En forma de fibras, el polímero ofrece posibilidades para aislamiento eléctrico de alta temperatura, ropas y cortinas protectoras, medios filtrantes, materiales para envasar, cintas de frenos y frentes para embragues.

En resumen, la Patente de Introducción que se solicita, - recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la preparación de poliimidias caracterizado porque una diamina que contiene por lo menos 2 átomos de carbono se hace reaccionar con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico que contiene un grupo tetravalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, estando no más de 2 grupos carbonilo del radical dian-



hídrido ligados a cualquiera de los átomos de carbono del grupo tetra-
valente, por lo cual se forma una composición de poliamida-ácido que
es luego convertida en una poliimida por tratamiento químico o térmi-
co.

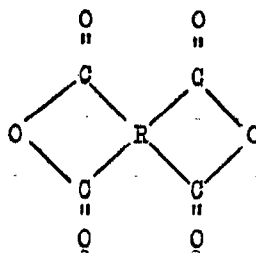
5

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, -
caracterizado porque el dianhídrido de ácido tetracarboxílico contie-
ne un grupo tetravalente que contiene por lo menos 6 átomos de carbo-
no y que tiene insaturación bencenoide, estando cada uno de los 4 gru-
pos carbonilo del radical dianhídrido ligado a un átomo de carbono se-
parado del grupo tetravalente, estando los grupos carbonilo en pares
en los cuales los grupos de cada par están vinculados a átomos de car-
bono adyacentes del grupo tetravalente.

10

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 ca-
racterizado porque el dianhídrido de ácido tetracarboxílico tiene la
fórmula

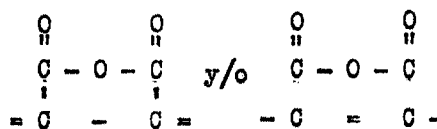
15



20

donde R es dicho radical tetravalente, la ligadura de los grupos car-
bonilo al mismo proveyendo anillos de 5 miembros en la siguiente for-
ma:

25

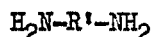


30

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 ca-
racterizado porque el dianhídrido es dianhídrido piromelítico, dianhí-
drido de 2,2-bis-(3,4-dicarboxifenil)propano o dianhídrido de bis (3,4-
dicarboxifenil)éter.



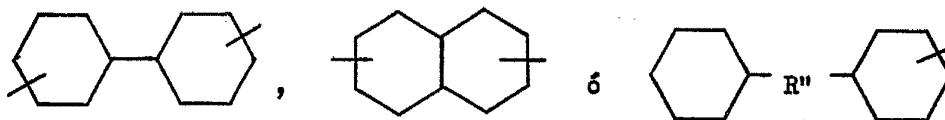
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 -
caracterizado porque la diamina tiene la fórmula siguiente:



5 donde R' es un radical divalente que contiene por lo menos 2 átomos -
de carbono.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, -
caracterizado porque R' contiene 6 átomos de carbono y tiene insatura-
ción bencenoide.

10 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, -
caracterizado porque R' tiene la estructura siguiente:



15 donde R'' es carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, o azufre.

15 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las rei-
vindicações que anteceden caracterizado porque la di&mina es meta-
fenilendiamina, parafenilendiamina, bencidina, 4,4'-diamino-difenil -
propano, 4,4'-diamino-difenil metano, 4,4'-diamino-difenil éter, 4,4'-
diamino-difenil sulfona, sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo, hexameti-
20 lendiamina, o 4,4'-dimetilheptametilendiamina.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ca-
racterizado porque la composición de poliamida-ácido es por lo menos
50% de poliamida-ácido.

25 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un -
disolvente orgánico polar bajo condiciones anhidras, y a una tempera-
tura por debajo de 60°C para formar la poliamida-ácido; calentando la
composición hasta una temperatura superior a 50°C para convertir la -
poliamida-ácido en la poliimida.

30 11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las rei



vindicaciones que anteceden caracterizado porque antes de la conversión en poliimida, la poliamida-ácido recibe la forma de una estructura conformada.

5 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque la estructura conformada es una película o un filamento.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamida-ácido es tratada con una mezcla de anhídrido acético y piridina.

10 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la relación de anhídrido acético a piridina es de 1:1.

15 15. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden caracterizado porque la poliimida es calentada a una temperatura de 300 - 600°C durante por lo menos 15 segundos.

16. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden caracterizado porque el disolvente orgánico polar es una N,N-dialcoholcarboxilamida.

20 17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIIMIDAS".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 31 Octubre 1.964

ALFONSO UNGRIA

p.p.