

PATENTE DE INVENCION

POLYIMIDE-IMIDES.



332 004

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la fabricación de poliamida-imidas".

-----

*Solicitante:* SOCIETE RHODIACETA, entidad francesa, residente en  
21, rue Jean-Goujon, Paris-8e, Francia.

-----

Este invento tiene por objeto un procedimiento de fabricación de poliamida-imidas.

Como es sabido, a causa de su estructura química estos cuerpos acoplan las propiedades  
5. de las poliimidas a las de las poliamidas, tienen es



pecialmente una resistencia térmica elevada y son solu  
bles en ciertos disolventes polares.

- Se conocen ya muchos procedimientos de fabricación de poliamida-imidas. La característica común de estos procedimientos es el utilizar como uno de los productos de partida, una diamina alifática o aromática, y con preferencia bi-primaria. De acuerdo con alguno de estos procedimientos, se hace reaccionar esta diamina con un compuesto orgánico tricarboxílico o con una mezcla de compuestos orgánicos tricarboxílicos y tetracarboxílicos.
- 5.
- 10.

- De conformidad con otro procedimiento, se hace reaccionar la diamina primaria con un derivado del tipo halogenuro de acilo del anhídrido trimélico.
- 15.

- Sin embargo, la aplicación práctica de los procedimientos conocidos, ofrece varios inconvenientes. Uno de estos, común a la mayor parte de aquéllos, consiste en la necesidad de eliminar el agua formada durante la ciclación. Otro inconveniente de determinados procedimientos, es el hecho de que no permiten obtener más que productos que solo ofrecen parcialmente las propiedades antes citadas. En efecto, se produce una reticulación que puede dar ocasión a productos infusibles e insolubles, de tal modo que es necesario acudir a tratamientos complementarios, para evitar esta reticulación. Por otra parte, en ciertos casos, es necesario tratar la solución de poliamida-imida, para eliminar de ella los hidrácidos procedentes del halogenuro utilizado. Finalmen
- 20.
- 25.
- 30.



te, las películas formadas partiendo de poliamida-imidas obtenidas por acción directa de una diamina con un monoanhidrido-ácido, no presentan propiedades mecánicas interesantes.

5. Este invento tiene por objeto la obtención, directamente en solución, de poliamida-imidas de peso molecular elevado; son igualmente fusibles cuando se utilizan diisocianatos alifáticos. La ciclación y la polimerización simultáneas llevan a -

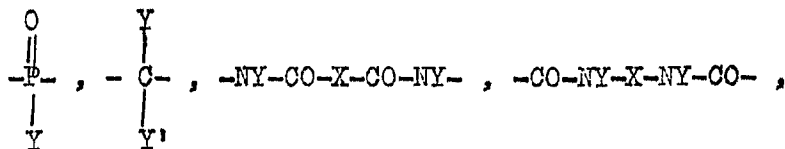
10. la formación directa de poliamida-imidas lineales - acompañada de un desprendimiento de dióxido de carbono, producto muy volátil que no provoca la alteración del polímero ya formado.

15. El procedimiento de acuerdo con este invento, en el que se hace reaccionar:

- por lo menos un diisocianato que responda a la fórmula general:



20. en la que R representa un radical divalente, que comprenda por lo menos dos átomos de carbono y siendo - un radical alifático, substituído o no, un radical aromático substituído o no, que contenga un radical cicloalifático substituído o no, o un radical heterocíclico substituído o no por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales ligados directamente o, como mínimo, uno de los radicales siguientes, alcoholeno, dioxicoleno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-





-CO-O-X-O-CO- , -O-CO-X-CO-O- , -CO-NY-NY-CO- ,  
-NY-SO<sub>2</sub>-X-SO<sub>2</sub>-NY-, y -SO<sub>2</sub>-NY-X-NY-SO<sub>2</sub>- ,

en las que X es un radical divalente alcohileno, dio-  
xialcohileno, cicloalcohileno, o arileno, Y e Y' son  
radicales alcohilos, arilos o ciclanelos,

- con por lo menos un compuesto carbonilato suscepti-

5. ble de proporcionar, a la vez, una amida y una imida interna y que contenga, por una parte, un grupo carboxilo y, por otra, un par de grupos carbonilos, cada uno acoplado, por una parte, a un átomo de carbono distinto de un mismo radical trivalente y, por otra, a un átomo de oxígeno, estando los dos grupos carbonilos separados por tres átomos de carbono, como máximo, y hallándose el grupo carboxilo separado de cada uno de los grupos carbonilo por dos átomos de carbono como mínimo,
10. - se caracteriza por el hecho de que los compuestos se ponen en reacción en un disolvente, en la relación molar 1:1.

Se ha propuesto ya un procedimiento de preparación de resinas por adición de mono-anhidrido-ácido a un diisocianato, con preferencia fundido. Estas resinas, obtenidas en general partiendo de un exceso de diisocianato, están mal definidas y su solubilidad decrece con el tiempo de reacción.

Se ha propuesto también preparar diisocianatos que contengan grupos imidas por reacción en un disolvente, de un monoanhidrido-ácido sobre un exceso de diisocianato.

De acuerdo con este invento, se -



emplearán con preferencia, los diisocianatos siguientes:

- 4,4'-difenil-2,2-propano diisocianato
- 4,4'-difenil-metano diisocianato
- 5. -4,4'-bifenilo diisocianato
- 4,4'-difenil-sulfuro diisocianato
- 4,4'-difenil-sulfona diisocianato
- 4,4'-difenil-éter diisocianato
- 4,4'-difenil-1,1-ciclohexano diisocianato
- 10. oxido de metilo y de bis(meta-isocianato-fenil)-fosfato
- 1,5-naftaleno diisocianato
- meta fenileno-diisocianato
- toluileno-diisocianato
- 3,3'-dimetil-4,4'-difenilo-diisocianato
- 15. 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo-diisocianato
- meta-xileno-diisocianato
- 4-4'-diciclohexilmetano-diisocianato
- hexametileno-diisocianato
- dodecametileno-diisocianato
- 20. 3,11-dodecano-diisocianato
- di(p-fenileno-isocianato-oxadiazol-1,3,4)-1,4 benceno
- di(m-isocianato fenil)oxadiazol-1,3,4
- di(p-isocianato-fenil)exadiazol-1,3,4
- di(m-isocianato-fenil)fenil-4 triazol-1,2,4
- 25. (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5 benzimidazol
- (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-5 benzoxazol
- (isocianato-4 fenil)-2 isocianato-6 benzotiazol
- di(isocianato fenil-2 benzimidazol-6-11)-2,5 oxadiazol-1,3,4

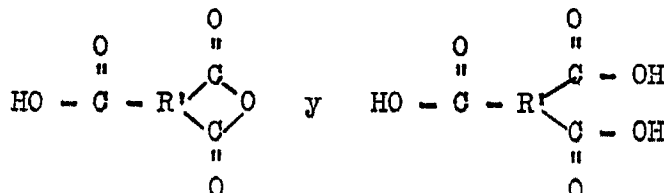
30.

Como compuestos carbonilados, se



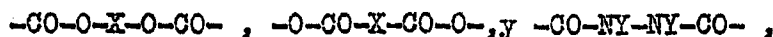
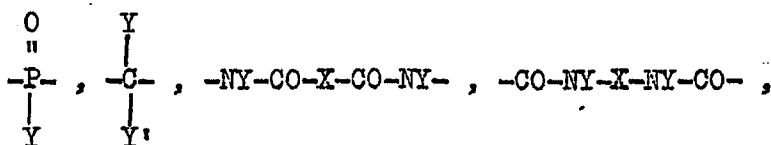
utilizarán, con preferencia, monoanhídridos de ácidos tricarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, o una mezcla de un monoanhídrido y de un ácido correspondiente, que respondan respectivamente a las fórmulas genera-

5. les siguientes:



en las que R' representa un radical trivalente que comprenda, por lo menos, tres átomos de carbono y sea un radical alifático, sustituido o no, o un radical aromático, sustituido o no, o un radical cicloalifático, sustituido o no, o un radical heterocíclico, sustituido o no, que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales directamente unidos, o por, como mínimo, uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxicohileno, cicloalcoholeno, arileno,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,

15.



en los que X es un radical divalente, alcoholeno, dioxicohileno, cicloalcoholeno o arileno, e Y e Y' tienen el mismo significado anterior.

Por lo que se refiere a los mono-

20.

anhídridos de ácidos tricarboxílicos, se utilizarán preferentemente los siguientes:



- monoanhidrido trimélico
- monoanhidrido-2,3 naftaleno-tricarboxílico -2,3,6
- monoanhidrido-3,4 difenil-tricarboxílico-3,4,4'
- monoanhidrido-1,8 naftaleno-tricarboxílico-1,8,4
5. monoanhidrido-1,2 naftaleno-tricarboxílico-1,2,5
- monoanhidrido-3,4 difenil-sulfona-tricarboxílico-3,4,3'
- monoanhidrido-3,4 perileno-tricarboxílico-3,4,9
- monoanhidrido-3,4 difenil-eter-tricarboxílico-3,4,4'
- monoanhidrido tricarbálico
10. monoanhidrido-1,2 ciclopentadieno-tricarboxílico-1,2,4
- monoanhidrido-3,4 benzofenona-tricarboxílico-3,4,4'
- monoanhidrido-3',4' de (dicarboxi -3',4' fenil)-2(carboxi-3' fenil)-5 oxadiazol-1,3,4
- monoanhidrido-3', 4' de (dicarboxi-3',4' fenil)-2 carboxi-5 benzimidazol
15. monoanhidrido-3',4' de (dicarboxi-3',4'fenil)-2 carboxi-5 benzoxazol
- monoanhidrido-3',4' de (dicarboxi-3',4'fenil)-2 benzotiazol
20. monoanhidrido-3',4' de (dicarboxi-3',4' difenil)éter-2 (carboxi-4 difenil-éter)-5 oxadiazol-1,3,4

Como ácidos tricarbóxicos, se utilizarán, con preferencia, los ácidos correspondientes a los monoanhidridos antes indicados, y si se usa una mezcla de monoanhidrido y de ácido, el ácido empleado será el correspondiente al monoanhidrido.

Los disolventes adecuados para la realización del procedimiento, son los del tipo polar, en especial la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dimetilformamida, la N-metil-2-pirrolidona y el dimetil sulfó-

30.



xido. Puede también utilizarse una mezcla de estos disolventes, o de estos y otros, inertes, tales como el xileno, la acetona, el dimetiléter, de di- ó trietilenglicol, etc. La reacción de polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre 50° y 300° C. Los mejores resultados se obtienen a temperaturas comprendidas entre 100° y 180°C.

5. Con objeto de evitar la formación, por reticulación, de productos infusibles e insolubles, hay que impedir todo recalentamiento.

10. Las sustancias de partida, se disuelven en el disolvente, y la solución obtenida se eleva luego a la temperatura deseada, directa o progresivamente, a la presión normal o sometida a un vacío adecuado. El producto se obtiene en forma de solución, cuya evaporación permite obtener una poliamida-imida sólida. Estos polímeros se prestan a la fabricación de fibras, películas y revestimientos, bien durante la evaporación, o bien ulteriormente. Además, las poliamida-imidas obtenidas a partir de los diisocianatos alifáticos, son fusibles y, por ello, permiten la fabricación por extrusión, de fibras, películas y productos moldeados.

15. La realización del procedimiento, puede realizarse, por ejemplo, como sigue:

20. EJEMPLO 1 - Se calienta una solución de 10 g de 4,4'-difenil-éter diisocianato y 7,65 g de monoanhídrido trimélico en 100 cc de N-metil-2-pirrolidona, a 80°, y se eleva la temperatura gradualmente a 160°C, conservando ésta durante 10 horas. De una parte de la

30.



- solución se precipita, con acetona, el polímero en forma de polvo cuya viscosidad inherente en  $H_2SO_4$  es de 0,55. Se vierte a continuación el resto de la solución en una placa y se calienta a 60°C en vacío (60 mm) durante 48 horas. Se desprende la película y se eleva la temperatura gradualmente a 140°C bajo vacío (60 mm de Hg) durante 24 horas. A continuación se calienta la película a 250°C durante 8 horas y a 300°C durante 3 horas, para eliminar los últimos restos de solvente.

Se obtiene una película oscura, que se descompone a 480°C y cuya  $\eta_{inh} (H_2SO_4) = 0,55$ . El producto es soluble en N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona y el ácido sulfúrico, pero insoluble en el m-cresol. Por su espectro infrarrojo, se ha identificado como una poliamida-imida lineal.

Las propiedades mecánicas de esta película, son las siguientes:

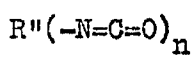
Dinamometría a 22°C		Dinamometría a 200°C	
Tenacidad, kg/mm <sup>2</sup>	Alargamiento %	Tenacidad, kg/mm <sup>2</sup>	Alargamiento
10,7	7	6,3	6,3

Las poliamidas-imidas obtenidas de acuerdo con el procedimiento descrito, son prácticamente lineales, como ocurre en el caso de las poliamidas-imidas obtenidas por otros procedimientos conocidos. Son solubles y cuando se obtienen a partir de



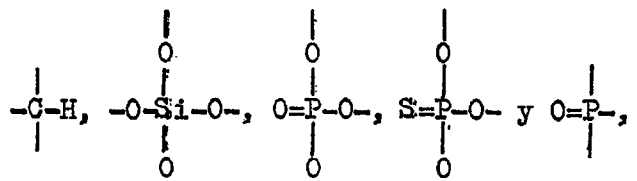
diisocianatos alifáticos, son también fusibles. Su resistencia al ataque por determinados productos químicos, no es suficiente, lo cual perjudica para su utilización en determinados campos de aplicación.

- 5. Este invento prevé una variante del procedimiento antes descrita, de acuerdo con la cual pueden obtenerse poliamidas-imidas reticuladas, cuya resistencia contra el ataque por ciertos productos químicos es muy superior a la de las poliamidas-imidas lineales.
- 10. El procedimiento de acuerdo con esta variante se caracteriza por el hecho de añadir al diisocianato y al compuesto carbonilado mencionados, antes de la reacción o durante ella, una mezcla que contenga el mismo compuesto carbonilado y, por lo menos, un poliisocianato de la fórmula general:
- 15.



en la que n es un número entero, por lo menos igual a 3, R'' representa un radical n-valente, que contenga por lo menos n átomos de carbono y sea un radical alifático, sustituido ó no, o un radical aromático, sustituido o no, o un radical heterocíclico, sustituido o no, que contenga por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales acoplados directamente o por, como mínimo, uno de los radicales siguientes, alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,

20.






siendo las cantidades de los compuestos de esta mezcla adicional, tales que, en la mezcla reaccional exista una semi-mol de compuesto carbonilado por cada grupo isocianato.

5. Por lo que se refiere a los poliisocianatos, se utilizaran con preferencia triisocianatos, especialmente
- 4,4',4''-trifenil-metano triisocianato
  - 2,4,4'-difenil-éter triisocianato
10. 4,4',4''-trifenil-fosfato triisocianato
- 4,4',4''-trifenil-tiofosfato triisocianato
  - 4,4',4''-trifenil-fosfina-óxido triisocianato
  - 2,4,6-metil-benceno triisocianato
  - 2,4,6-trimetil-1,3,5-benceno triisocianato
15. 1,3,7-naftaleno triisocianato
- 2,4,4'-difenileno triisocianato
  - 2,4,4'-metil-3-difenil-metano triisocianato.

Pueden utilizarse también otros poliisocianatos, tales como 2,2',5,5'-dimetil-4,4'-difenil-metano tetraisocianato, tetrafenil-silicato tetraisocianato, polifenileno-polimetileno poliisocianato y polioxifenileno-poliisocianato.

25. La reacción de polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 300°C. Los mejores resultados se obtienen a temperaturas comprendidas entre 100° y 180°C.

30. La reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente orgánico inerte. Se disuelven los productos de partida en el solvente y luego la solución obtenida se calienta progresivamente a la

- 
- temperatura deseada. Así se obtiene un producto en forma de solución, de peso molecular elevado. Se puede utilizar tal cual, es decir, bajo la forma de solución, o bien se puede transformar en polvo, por precipitación, o en película por evaporación del solvente.
- 5.

La realización del procedimiento puede hacerse, por ejemplo, como sigue:

- EJEMPLO 2 - Se calienta a 100°C durante 6 horas, una solución de 15 g de 4,4'-difenil-metano diisocianato, 1,50 g de 4,4', 4"-trifenil-metano triisocianato y 12,69 g de monoanhídrido trimélico, en 150 cc de N-metil-2-pirrolidona.
- 10.

- Se obtiene un polímero en forma de una solución que tiene una viscosidad de unos 800 centipoises, que puede usarse como barniz aislante, anticorrosivo, etc.
- 15.

- EJEMPLO 3 - Durante 3 horas se calienta a 160°C una solución de 15 g de 4-4'-difenilmetano diisocianato y 11,52 g de monoanhídrido trimélico, en 130 cc de N-metil-2-pirrolidona. Se añaden en seguida, 1,5 g de 4,4'-4"-trifenil-metano triisocianato y 1,17 g de monoanhídrido trimélico, disueltos en 20 cc de N-metil-2-pirrolidona y se calienta a 200°C durante 2 horas.
- 20.

- Se obtiene un polímero en forma de una solución, como en el ejemplo anterior.
- 25.

- EJEMPLO 4 - Se calienta a 100°C, durante 3 horas, una solución de 10 g de 4,4'-difenil-éter diisocianato, 1 g de 4,4',4"-trifenil-metano triisocianato y 8,17 g de monoanhídrido trimélico, en 100 cc de N-metil-
- 30.



2-pirrolidona. Se vierte en seguida la solución viscosa del polímero sobre una placa y se calienta gradualmente de 60 a 130°C durante 4 horas bajo un vacío de 100 mm/Hg. En seguida se calienta gradualmente a presión normal, hasta 250°C, durante 3 horas. La película así formada se desprende de la placa y se la calienta todavía a 250°C durante 4 horas.

Esta película, sometida al análisis termogravimétrico (al aire y 3°C/minuto) empieza a descomponerse a 400°C y pierde el 10% de su peso a 510°C, y el 50% a 560°C.

EJEMPLO 5 - Se calienta a 160°C durante 1 hora, una solución de 25 g de 4-4'-fenil-metano diisocianato y 19,2 g de monoanhídrido trimélico, en 200 cc de N-metil-2-pirrolidona. Se añaden en seguida 2,5 g de 4,4',4''-trifenil-tiofosfato triisocianato y 1,55 g de monoanhídrido trimélico, disueltos en 30 cc de N-metil-2-pirrolidona, y se calienta a 180°C durante 2 horas. Se vierte en seguida la solución viscosa del polímero así obtenida, sobre una placa y se calienta gradualmente de 60° a 130°C, durante 4 horas bajo un vacío de 100 mm/Hg. En seguida se calienta gradualmente a presión normal hasta 250°C durante 5 horas, y a continuación la película obtenida se separa de la placa.

Esta película, sometida al análisis termogravimétrico (en aire, 3°C/min) empieza a descomponerse a 400°C y pierde el 10% de su peso a 500°C, y el 50% a 550°C.

El primer cuadro siguiente indica

29



las propiedades mecánicas de las películas obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 4 y 5; el segundo cuadro recoge las diferencias entre la resistencia contra el ataque químico de una película de poliamida-imida lineal (ejemplo 2) y de una película de poliamida-imida reticulada (ejemplos 6 y 7)

Dinamometría a 22°C					Dinamometría a 200°C			
Película de	Sección mm <sup>2</sup> .	Carga, - Kg.	Tenacidad kg/mm <sup>2</sup>	Alargamiento%	Sección mm <sup>2</sup> .	Carga - kg.	Tenacidad kg/mm <sup>2</sup> .	Alargamiento%
Ej. 4	0,94	10,840	11,5 ±2,5	10,9 ±2,5	0,96	5,660	6,0 ±0,8	30,7 ±5,1
Ej. 5	0,90	11,110	12,3 ±0,8	15,8 ±3,0	0,92	6,840	7,4 ±1,2	38,3 ±6,5

El cuadro siguiente indica la diferencia entre la resistencia contra el ataque químico de una película de poliamida-imida lineal y de una película de poliamida-imida reticulada.

Película - de	Resistencia contra el ataque de		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrada) a 25°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrada) a 75°C	NaOH(40%) acuosa a 90°C
	Aspecto físico después de 16 horas.	Descomposición completa después de	
Ej. 1	disuelta	18 minutos	60 minutos
Ej. 4	intacta	180 minutos	200 minutos
Ej. 5	intacta	190 minutos	180 minutos

EJEMPLO 6 - Durante 10 horas se calientan a 80°C, 10 g de dodecametileno-diisocianato, 1,5 g de 4,4',4"-trifenil-fosfato trisocianato y 13,08 g de monoanhídrido difenil-éter-tricarboxílico-3,4,4', en 100 cc de



N,N-dimetilacetamida.

El polímero obtenido en forma de solución, se precipita en seguida vertiendo en esta solución 300 cc de benceno. Se obtiene, después del secado, el polímero en forma de polvo que puede utilizarse para la fabricación de objetos moldeados.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patentes presentadas en Suiza con fecha 29 de Octubre de 1965 y 6 de julio de 1.966, bajo los números 14.978/65 y 9.990/66, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIAMIDA-IMIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

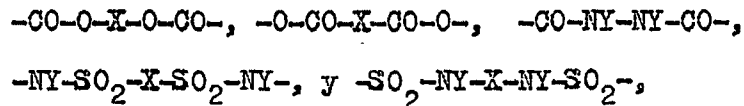
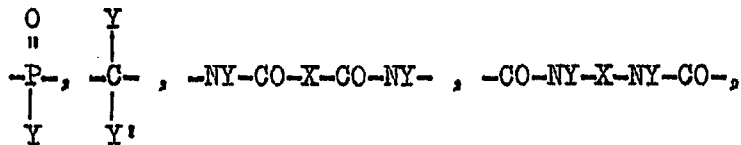
1ª.- Procedimiento para la fabricación de poliamida-imidas, caracterizado porque se hacen reaccionar por lo menos un diisocianato correspondiente a la fórmula general



en la que R representa un radical divalente que con-



5. tiene como mínimo dos átomos de carbono, y es un radical alifático, o un radical aromático, o un radical cicloalifático, o un radical heterocíclico, sustituidos o no, que contiene por lo menos uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales acoplados directamente, o como mínimo, uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno arilano,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$

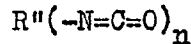


10. siendo X un radical divalente alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, o arileno; Y e Y', radicales alcoholos, arilos o ciclaniolos, con por lo menos un compuesto carbonilado capaz de proporcionar, a la vez, una amida y una imida interna, y conteniendo, por una parte, un grupo carboxilo y, por otra, un par de grupos carbonilos unidos, cada uno, por un lado, a un átomo de carbono diferente de un mismo radical trivalente, y por otro, a un átomo de oxígeno, y estando los dos grupos carbonilos, separados por tres átomos de carbono como máximo y el grupo carboxilo hallándose separado de cada uno de los grupos carbonilo, por dos átomos de carbono, por lo menos, poniéndose los compuestos en reacción en un disolvente, en la relación molar 1 : 1.

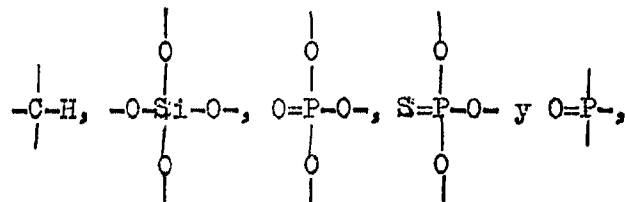
25. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque se añade al diisocianato



nato y al compuesto carbonilado mencionados, antes de la reacción o durante ella, una mezcla que contenga el mismo compuesto carbonilado y por lo menos un poliisocianato que responda a la fórmula general



5. en la que n es un número entero, por lo menos igual a 3, R'' representa un radical n-valente que contenga como mínimo n átomos de carbono y sea un radical alifático, aromático, cicloalifático o heterocíclico, sustituido o no, con por lo menos uno de los átomos R, O y S, o varios de estos radicales acoplados directamente o por, como mínimo, uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,
- 10.



- siendo las cantidades de los componentes de esta mezcla adicional, tales que en la mezcla reaccional exista una semi-mol de compuesto carbonilado para cada grupo isocianato.
- 15.

- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1 y 2, caracterizado porque dicho disolvente es por lo menos, uno de los siguientes: N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona y dimetil sulfóxido.
- 20.

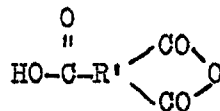
- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y
- 25.



350°C, con preferencia, entre 100 y 180°C.

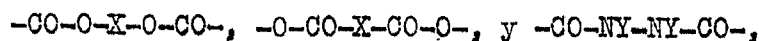
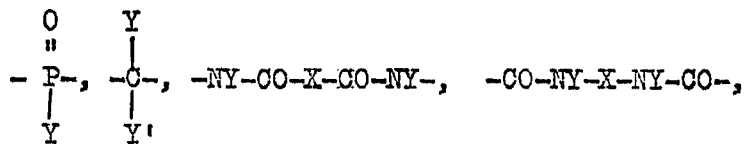
5. 5a.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho diisocianato es por lo menos uno de los siguientes: hexametileno-diisocianato, dodecametileno-diisocianato, 4-4' difenil-metano diisocianato 4,4' difenil-éter diisocianato- toluileno diisocianato, bis (para-fenilenoisocianato)-oxadiazol-1,3,4 y 4,4' difenil-1,1-ciclohexano diisocianato.

10. 6a.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho compuesto carbonilado es un monoanhidrido de un ácido tricarbóxico que responde a la fórmula general



15. en la que R' representa un radical trivalente que comprende por lo menos tres átomos de carbono y es un radical alifático, aromático, cicloalifático, o heterocíclico, substituído o no, que contiene como mínimo uno de los átomos N, O y S, o varios de estos radicales acoplados directamente o por lo menos uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,

20. de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,



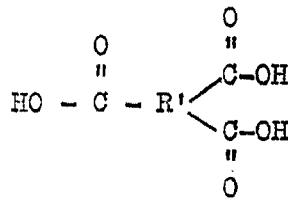
en los que X es un radical divalente, alcoholeno, dioxialcoholeno, cicloalcoholeno, o arileno, teniendo Y



e Y' la misma significación que en la reivindicación 1.

5. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 6, caracterizado porque el monoanhídrido citado es uno de los siguientes: monoanhídrido trimélico, monoanhídrido-1,2 ciclopentadieno-tricarboxílico-1,2,4, monoanhídrido-3,4 difenil-éter-tricarboxílico-3,4,4', monoanhídrido-3',4' de (dicarboxi-3',4'-fenil)-2(carboxi-3-fenil)-5 oxidazol-1,3,4 y monoanhídrido-10. 1,8 naftaleno-tricarboxílico-1,8,4.

8ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho compuesto carbonilado es un ácido tricarbóxico correspondiente a la fórmula general



15. en la que R' representa un radical trivalente de la misma significación que en 6.

20. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8, caracterizado porque dicho ácido tricarbóxico es, por lo menos, uno de los siguientes: ácido trimélico, ácido difenil-éter-tricarboxílico-3,4,4', (dicarboxi-3',4'-fenil)-2(carboxi-3-fenil)-5 oxadiazol-1,3,4 y el ácido ciclopentadieno-tricarboxílico -1,2,4.

25. 10ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque dicho po-



liisocianato es un triisocianato.

11ª.- Procedimiento, según reivin-  
dicación 10, caracterizado porque dicho triisociana-  
to es, por lo menos, uno de los siguientes, 4,4',4''-  
5. triisocianato-trifenil-metano, y 4,4',4''-triisociana-  
to-trifenil-fosfato.

10. 12ª.- Procedimiento, según rei-  
vindicações 2 a 9, caracterizado porque dicho poli-  
isocianato es el 2,2',5-5'-dimetil-4,4'-difeníl-meta-  
no tetrahidrocianato.

13ª.- Procedimiento, según reivin-  
dicaciones 2 a 9, caracterizado porque dicho poliisoc-  
cianato es el polifenileno-polimetilen poliisociana-  
to.

15. 14ª.- Procedimiento para la fabri-  
cación de poliamida-imidas; tal y como queda sustan-  
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinte hojas,  
escritas a máquina por una sola cara.

29 OCT. 1936

Madrid,

SOCIETE RHODIACETA,

J. GOMEZ ACEROS Y CAÑA  
S. A. - Madrid -

