

PATENTE DE INVENCION

R.26/E/14.

350742

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de copolí-
meros de imida-amidas"

==.==.==.==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==.==.==.==

El presente invento tiene por objeto un copolí-
mero imida-amida y un procedimiento para la fabricación
del mismo.

Se conocen actualmente dos clases de polímeros
5. que contienen, respectivamente, grupos imidas y grupos

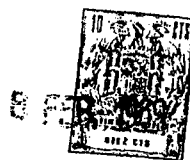


amida-imidas.

Como es sabido, los primeros de estos polímeros, a saber las poliimidas, especialmente aromáticas, poseen una excelente resistencia térmica y buenas propiedades eléctricas y dieléctricas, así como propiedades mecánicas interesantes, y pueden utilizarse en forma de películas o de capas delgadas que desempeñan una misión protectora y aislante, en particular para el aislamiento de conductores eléctricos. Sin embargo, estas resinas son infusibles o insolubles, y no son solubles más que en estado de prepolímero. Por consiguiente, se precisa también una reacción química en el momento de la fabricación de cuerpos conformados, por ejemplo películas, a partir de soluciones de prepolímeros, lo cual complica la utilización industrial de estas resinas. Por otra parte, las películas obtenidas son, en ciertos casos, bastante poco flexibles y soportan bastante mal las flexiones repetidas.

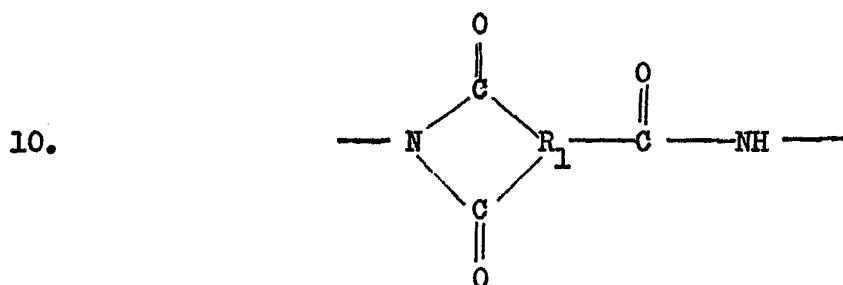
Los segundos de estos polímeros, a saber las poli-amida-imidas son solubles en estado de polímero de peso molecular elevado en ciertos disolventes orgánicos polares, lo cual facilita la fabricación de películas o de capas protectoras de estas resinas. Las películas y capas protectoras de poli-amida-imidas son, de una manera general, más flexibles que las películas y capas delgadas de poliimidas. No obstante, su resistencia térmica, en particular su resistencia a la oxidación a elevada temperatura, es por lo general más escasa que la de las poliimidas.

El copolímero de poliimidas y de poli-amida-imidas, según el presente invento, es soluble en forma de macromoléculas de peso molecular elevado, lo cual permite fácil-

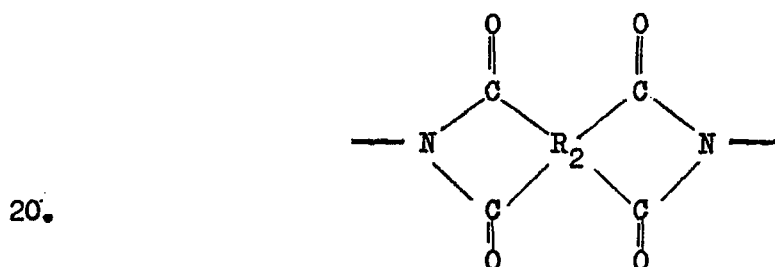


mente la fabricación de películas y capas protectoras que unan la resistencia térmica elevada de las poliimididas a la flexibilidad de las poliamida-imidas.

5. Este copolímero se caracteriza por el hecho de que comprende radicales orgánicos R unidos entre sí por radicales que poseen la fórmula



15. y por radicales que poseen la fórmula general

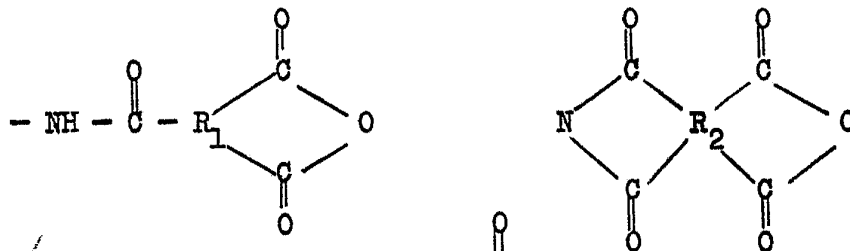


25. representando R_1 y R_2 , respectivamente, un radical orgánico trivalente que comprende al menos tres átomos de carbono y un radical orgánico tetravalente que comprende al menos dos átomos de carbono, comprendiendo los radicales R, R_1 y R_2 cada uno al menos un agrupamiento escogido entre los siguientes: radicales alifáticos, aromáticos y alicíclicos, radicales heterocíclicos que contienen al me
30. nos un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, pudiendo

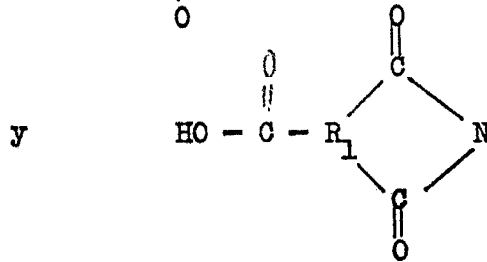


formar dichos agrupamientos encadenamientos simples o mixtos , y que forma conjuntos macromoleculares terminados por grupos que correspondan al menos a una de las fórmulas siguientes:

5.



10.



15.

20.

El copolímero según el presente invento puede ser lineal o reticulado; en el primer caso, dichos radicales R son divalentes y comprenden al menos dos átomos de carbono. En el segundo caso, solamente una parte de dichos radicales está constituida por radicales divalentes, consistiendo la otra parte en radicales n-valentes que comprenden al menos n átomos de carbono.

25.

En cuanto al procedimiento para la fabricación del polímero conforme al invento, se caracteriza por el hecho de que se añade a un producto en solución, obtenido por reacción, en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte polar, de al menos un compuesto carbonilado capaz de producir 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 unidos cada

30.



- uno por un lado a un átomo de carbono diferente de un mismo radical trivalente y por otro a un átomo de oxígeno, estando separados los dos grupos carbonilos por tres átomos de carbono como máximo, estando separado el grupo carboxilo de cada uno de los grupos carbonilos por dos átomos de carbono como mínimo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato y de al menos un diisocianato, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, un producto en solución obtenido por reacción, en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte polar, de al menos un compuesto tetracarbonilado capaz de producir una diimida interna y que contenga dos partes de grupos carbonilos, estando unidos cada uno de estos grupos, por una parte, a un átomo de carbono de un mismo radical tetravalente y, por otra, a un átomo de oxígeno, estando separados los grupos carbonilos que pertenecen a un mismo par por tres átomos de carbono como máximo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato con al menos un diisocianato y/o una mezcla de estos productos de partida, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, y por el hecho de que se deja reaccionar esta mezcla de productos en solución a una temperatura inferior a los 100°C, a fin de obtener un copolímero en solución.

- Así, el procedimiento según el presente invento consiste en hacer reaccionar una poliamida-imida

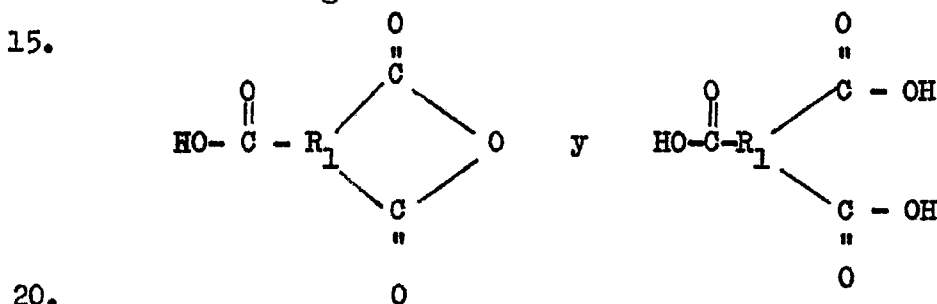


28 FEB. 1960

lineales y reticuladas en solución, empleadas en el procedimiento según el presente invento, se describe en detalle en las exposiciones de invento de las patentes No) y No (solicitud de patente No) respectivamente. La de las poliimidas linea-

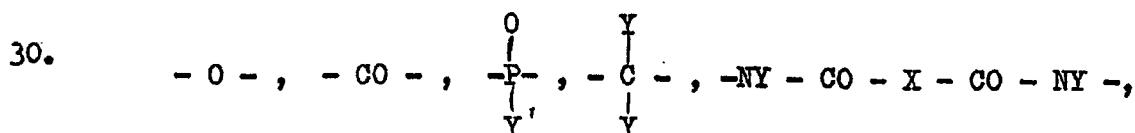
5. les y reticuladas en solución se describe en las exposiciones de invento de las patentes No (solicitud de patente No) y No (solicitud de patente No) respectivamente.

10. Como compuestos carbonilados capaces de proporcionar a la vez una amida y una imida internas, se utilizan monoanhídridos de ácidos tricarbónicos, ácidos tricarbónicos o una mezcla de monoanhídrido y de un ácido correspondiente, que responden, respectivamente a las fórmulas generales.



20. en las cuales R_1 posee el mismo significado que se indica más arriba.

25. Se utilizarán con preferencia como compuestos carbonilados que tengan una de las fórmulas descritas, aquellos en los cuales R_1 comprenda varios de los agrupamientos citados más arriba, estando éstos unidos, bien directamente o por intermedio de al menos uno de los radicales siguientes: $-\text{SO}_2-$,





- CO - NY - X - NY - CO - , -CO- O - X - O - CO-,
- O - CO - X - CO - O - , y - CO - NY - NY - CO - ,
donde X es un radical divalente alquileno, dioxialqui-
leno, ciclanilideno o arileno, siendo Y un radical alqui-
lo, arilo ciclanilo o un hidrógeno y siendo Y' un radi-
cal alquilo, arilo o ciclanilo.

5.

Los monoanhídridos de ácidos tricarbónicos que se utilizarán con preferencia son pues los siguientes:

10.

monoanhídrido de ácido trimélico

monoanhídrido-2,3 de ácido naftaleno-tricarboxílico-2,3,6

monoanhídrido-3,4 de ácido difenil-tricarboxílico-3,4,4'

monoanhídrido-1,8 de ácido naftaleno-tricarboxílico-1,8,4

monoanhídrido-1,2 de ácido naftaleno-tricarboxílico-1,2,5

15.

monoanhídrido-3,4 de ácido difenil-sulfona-tricarboxílico-
3,4,3'

monoanhídrido-3,4 de ácido perileno-tricarboxílico,3,4,9

monoanhídrido-3,4 de ácido difenil-éter-tricarboxílico-
3,4,4'

monoanhídrido de ácido tricarbálico

20.

monoanhídrido-1,2 de ácido ciclopentadienil-tricarboxílico-
co-1,2,4

monoanhídrido-3,4 de ácido benzofenona-tricarboxílico-
3,4,4'

monoanhídrido-3',4' de (dicarboxi-3', 4'-fenil)-2(carboxi-
3'-fenil-fenil)-5 oxadiazol-1,3,4

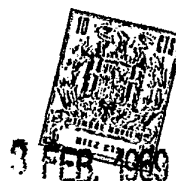
25.

monoanhídrido-3,4' de (dicarboxi-3', 4'-fenil)-2-carboxi-5
bencimidazol

monoanhídrido-3'4' de (dicarboxi-3', 4'-fenil)-2-carboxi-5
benzoxazol

monoanhídrido-3'4' de (dicarboxi-3', 4'-fenil)-2-carboxi-5
benzotiazol

30.



monoanhídrido-3'4'de (dicarboxi-3', 4'-difenil- eter)-2-(carboxi-4-difenil-éter)-5-oxadiazol-1,3,4
monoanhídrido de (dicarboxi-3,4-fenil)-4'-carboxi-metano
monoanhídrido de (dicarboxi-3,4 -fenil)-4'-carboxi-propano.

5. Como ácidos tricarboxílicos, se utilizarán con preferencia los ácidos que correspondan a los monoanhídridos indicados anteriormente, y, si se utiliza una mezcla de monoanhídrido y de ácido, el ácido utilizado será el ácido que corresponda al monoanhídrido.

10. Como diisocianatos que se hacen reaccionar con los compuestos carbonilados citados más arriba para fabricar las poliamida-imidas empleadas en el procedimiento que constituye el objeto del presente invento, se emplea al menos un diisocianato que responde a la fórmula general



15. en la cual R representa un radical divalente, que comprende al menos dos átomos de carbono, y que corresponde a la definición general facilitada más arriba. Se utilizarán con preferencia como diisocianatos aquellos en los cuales R comprende varios de los grupos citados, estando unidos estos últimos directamente o por al menos uno de los radicales que figuran en la lista de los radicales de enlaces de R_1 , o también por al menos uno de los radicales siguientes:

25. $-NY - SO_2 - X - SO_2 - NY - y - SO_2 - NY - X - NY - SO_2 -$
donde X e Y tienen el mismo significado que el indicado más arriba, siendo Y un radical alquilo, arilo o ciclani-
30. lo.



18 FEB 1958

Así, como diisocianatos que respondan a esta fórmula general, se utilizarán con preferencia los isocianatos siguientes:

- 4,4'-diisocianato-difenil-2,2-propano
- 4,4'-diisocianato-difenil-metano
- 5. 4,4'-diisocianato-difenilo
- 4,4'-diisocianato-difenil-sulfuro
- 4,4'-diisocianato-difenil-sulfona
- 4,4'-diisocianato-difenil-éter
- 4,4'-diisocianato-difenil-1,1-ciclohexano
- 10. óxido de metilo y de bis (meta-isocianato-fenil)-fosfina
- diisocianato-1,5-naftaleno
- meta-fenileno-diisocianato
- toluileno-diisocianato
- dimetil-3,3'-diisocianato-4,4'-difenilo
- 15. dimetoxi-3,3'-diisocianato-4,4'-difenilo
- meta-xilileno-diisocianato
- diisocianato-4,4'-diciclohexilmetano
- hexametileno-diisocianato
- dodecametileno-diisocianato
- 20. diisocianato-2,11-dodecano
- bis (para-fenileno-isocianato-oxadiazol-1,3,4)para-fenileno
- bis (para-fenileno-isocianato)oxadiazol-1,3,4
- bis (meta-fenileno-isocianato)oxadiazol-1,3,4
- 25. bis (meta-fenileno-isocianato)4-fenil-triazol-1,2,4
- (2-fenileno)bencimidazol-5,4'-diisocianato
- (2-fenileno)benzoxazol-5,4'-diisocianato
- (2-fenileno)benzotiazol-6,4'-diisocianato
- bis (2-fenileno-isocianato-bencimidazol-6- y 1)2,5-oxadiazol-1,3,4
- 30.



bis (para-fenileno-isocianato-2-bencimidazol-6-yl)
bis (para-fenileno-isocianato-2-benzoxazol-6-yl).

Los poliisocianatos que se emplearán en mezcla con el o los diisocianatos responden a la fórmula general

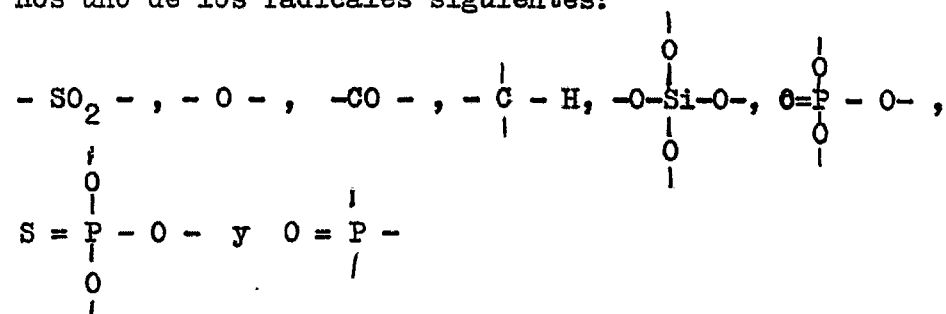


en la cual n es un número entero al menos igual a 3, y R, que representa un radical n-valente que comprende al menos n átomos de carbono, corresponde, por otra parte, a la definición general de los radicales R facilitada más arriba.

10.

En el caso en que el radical R' comprenda varios agrupamientos, éstos estarán, con preferencia, unidos entre sí, bien directamente, o por intermedio de al menos uno de los radicales siguientes:

15.



Los poliisocianatos que se utilizarán con preferencia son triisocianatos, en particular los siguientes:

25.

- 4,4'4"-triisocianato-trifenil-metano
- 2,4,4'-triisocianato-difenil-éter
- 4,4'4"-triisocianato-trifenil-fosfato
- 4,4'4"-triisocianato-trifenil-tiofosfato
- Óxido de 4,4'4"-triisocianato-trifenil-fosfina

30.

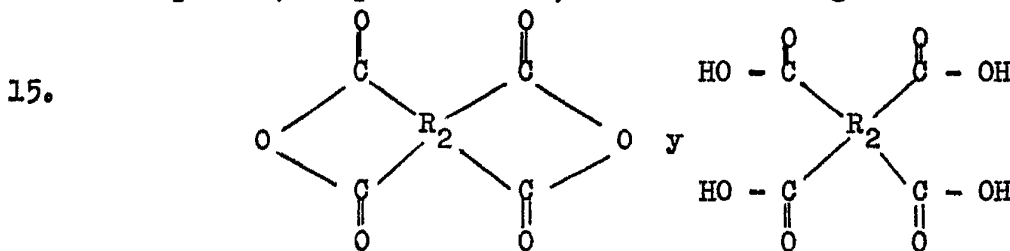
- 2,4,6-triisocianato-1-metilbenceno



- 1,3,7-triisocianato-naftaleno
- 2,4,4'-triisocianato-difenilo
- 2,4,4'-triisocianato-3-metil-difenil-metano.

5. También pueden utilizarse otros poliisocianatos, tales como el 2,2', 5,5'-tetraisocianato-4,4'-dimetil-difenil-metano, el tetraisocianato-tetrafenil-silicato, un poliisocianato-polifenileno-polimetileno y un poliisocianato-polióxifenileno.

10. Como compuestos tetracarbonilados capaces de proporcionar una diimida interna se utilizarán dianhídridos de ácidos tetracarboxílico, ácidos tetracarboxílicos o mezclas de un dianhídrido y de un ácido, que responden, respectivamente, a las fórmulas generales



20. en las cuales R_2 tiene el mismo significado que el indicado más arriba. Se utilizarán con preferencia, como compuestos carbonilados que tengan una de las fórmulas descritas anteriormente, aquellos en los cuales R_2 comprenda varios de los agrupamientos citados más arriba, estando éstos unidos directamente o por al menos uno de los mismos radicales que los radicales de enlaces indicados para R_1 .

25.

30. Como dianhídridos, se utilizarán pues los siguientes: dianhídrido de ácido promélico
 dianhídrido de ácido naftaleno-tetracarboxílico-2,3,6,7
 dianhídrido de ácido difenil-tetracarboxílico-3,3',4,4'

8 FEB.



- dianhídrido de ácido naftaleno-tetracarboxílico-1,4,5,8
- dianhídrido de ácido naftaleno-tetracarboxílico-1,2,5,6
- dianhídrido de bis (dicarboxi-3,4-fenil)sulfona
- dianhídrido de ácido perileno-tetracarboxílico-3,4-9,10
- 5. dianhídrido de bis (dicarboxi-3,4-fenil)éter
- dianhídrido de ácido etileno-tetracarboxílico
- dianhídrido de ácido ciclopentadienil-tetracarboxílico
- dianhídrido de ácido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,3'4'
- dianhídrido de bis (dicarboxi-3'4'-fenil)-2,5-oxadiazol-1,3,4
- 10. dianhídrido de bis (dicarboxi-3',4'-fenil-oxadiazol-1,3,4) para-fenilo
- dianhídrido de (dicarboxi-3',4'-fenil)-2-dicarboxi-5,6-bencimidazol
- dianhídrido de (dicarboxi-3',4'-fenil)-2-dicarboxi-5,6-benzoxazol
- 15. diánhídrido de (dicarboxi-3',5'-fenil)-2-dicarboxi-5,6-benzotiazol
- dianhídrido de bis (dicarboxi-3',5'-difenil-éter)-2,5-oxadiazol-1,3,4
- dianhídrido de bis (dicarboxi-3,4-fenil)metano
- 20. dianhídrido de bis (dicarboxi-3,4-fenil)propeno

Los ácidos tetracarboxílicos que se utilizarán son igualmente los que corresponden a los dianhídridos citados.

- 25. Los poliisocianatos que se hacen reaccionar con los compuestos carbonilados expuestos son los mismos que los que se ponen en reacción en el curso de la fabricación de las poliamida-imidas en solución y que se citan más arriba.

- 30. Cuando se utilizan, en la fabricación de las poliamida-imidas y de las poliimidas en solución emplea-

8 FEB.



5. das en el procedimiento según el presente invento, como compuestos que contienen grupos isocianatos, diisocianatos, la estructura de las moléculas del copolímero obtenido es lineal. En cambio, si se utilizan, además de los diisocianatos, poliisocianatos en la fabricación de al menos una de estas soluciones, se obtienen copolímeros más o menos reticulados, según la proporción del poliisocianato.

10. La reticulación aumenta por lo general la resistencia térmica y química de las resinas obtenidas, pero disminuye ligeramente la flexibilidad de las películas fabricadas con estas resinas.

15. Los disolventes orgánicos polares que se utilizarán con preferencia son la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dimetilformamida, la N-metil-2-pirrolidona y el dimetilsulfóxido. Puede utilizarse también una mezcla de estos disolventes y de otros disolventes inertes tales como el xileno, la acetona y el dimetiléter de di- o de trietilen-glicol.

20. La temperatura de reacción no debe sobrepasar los 100°C cuando se desee obtener un copolímero en solución, puesto que éste precipita cuando se caliente por encima de esta temperatura.

25. Tras la reacción de las poliamidas-imidas y de las poliimidas en solución, se obtiene un copolímero en solución cuyo peso molecular es función del de las poliamida-imidas y de las poliimidas puestas en reacción.

30. Calentando esta solución de copolímero extendida sobre una placa, a una temperatura conveniente, eventualmente a presión inferior a la presión atmosférica, se



obtiene una película que presenta a la vez buenas propiedades mecánicas, tales como flexibilidad, resistencia a la tracción y una excelente resistencia al calor.

5. También puede precipitarse el copolímero imida-
amida en solución por adición de un no disolvente a la
solución, a fin de obtener un polvo de copolímero que pue-
de moldearse a presión para obtener tras calentamiento a
temperatura conveniente y durante un tiempo suficiente,
cuerpos moldeados.

10. Ejemplo 1

15. Se disuelven, con agitación, a 80°C g de 4,4'-
diisocianato-difenil-metano y 34,5 g de monoanhídrido de
ácido trimélico en 360 cm³ de N-metil-2-pirrolidona, y se
eleva la temperatura progresivamente, tras disolución, a
200°C en 7 horas para obtener, tras enfriamiento a la tem-
peratura ordinaria, una solución cuya viscosidad es de
250 centipoises a 25°C.

20. Por otra parte, se disuelven, con agitación, a
40°C, 13 g de 4,4'-diisocianato-difenil-1,1-ciclohexano y
8,930 g de dianhídrido piromélico en 135 cm³ de N,N-dimetil-
acetamida y se vierte la solución así obtenida en un ci-
lindro de 500 cm de largo y de 5 cm de diámetro y se agi-
ta, por medio de un vibromixer" la solución, haciendo pa-
sar nitrógeno (con un caudal de 60 litros/hora) durante
25. 5 horas, manteniendo la temperatura a 40°C. Se obtiene así
una solución ligeramente viscosa.

30. Se mezclan a continuación 45 g de la primera
solución con el mismo peso de la segunda solución y se
evapora la mezcla de estas soluciones calentándola a 70°C
a una presión de 15 mm Hg hasta que la viscosidad de esta



- mezcla sea de 120 poises, sin que esta mezcla tenga sin embargo la consistencia de un gel. Se extiende después una capa de esta mezcla viscosa de soluciones sobre una placa de vidrio sin dejar de calentar esta placa a fin de mantener a 70°C la temperatura de esta mezcla de soluciones. A continuación se eleva progresivamente la temperatura de la placa a 130°C durante 4 horas a una presión de 100 mm Hg y después se eleva la presión a la presión atmosférica y se eleva también progresivamente la temperatura a 250°C durante 3 horas, tras de lo cual se mantiene todavía esta última temperatura durante 4 horas. Se deja después enfriar a la temperatura ordinaria y se separa la película obtenida, humedeciendo la placa con agua.

Ejemplo 2

15. Se mezclan 30 g de la primera solución cuya preparación se describe en el ejemplo anterior a 60 g de la segunda solución de este ejemplo y se procede como en el mismo a la fabricación de una película.

Ejemplo 3

20. Se mezclan, con agitación durante algunos minutos a la temperatura ambiente, 12 g de la primera solución del ejemplo 1 con 120 g de la segunda solución de este ejemplo y se añade a continuación a esta mezcla de soluciones una solución de 1 g de 4,4', 4" -trisisocianato-trifenil-tiofosfato y de 0,7 g de dianhídrido de ácido piromélico en 12 cm³ de N,N-dimetilacetamida. Se agita el conjunto a la temperatura ambiente, durante algunos minutos, y se fabrica una película a partir de esta mezcla de soluciones procediendo como en los ejemplos anteriores.
- 25.
- 30.



Ejemplo 4

5. Se disuelven, con agitación, a 80°C, 6 g de 4,4'-diisocianato-difenil-éter y 4,59 g de monoanhídrido de ácido trimélico en 60 cm³ de N-metil-2-pirrolidona, y se eleva la temperatura progresivamente, tras disolución a 200°C en 7 horas, a fin de obtener una solución viscosa.

10. Por otra parte, se disuelven 7 g de 4,4'-diisocianato-difenil-éter y 6,055 g de dianhídrido de ácido piromélico en 70 cm³ de N,N-dimetilacetamida y se vierte esta solución en un recipiente de fondo plano de 600 cm² de superficie que se mantiene a 40°C durante 2 horas.

15. Se mezclan 20 g de la primera solución con el mismo peso de la segunda y se fabrica a continuación una película procediendo como en el ejemplo 1.

20. Esta película, calentada durante 63 horas a 300°C, en la atmósfera, pierde 3,5% de su peso inicial, lo cual es comparable con la pérdida de peso (3,2%) en las mismas condiciones, de una película de poliimida obtenida por reacción de 4,4'-diisocianato-difeniléter con dianhídrido de ácido piromélico. La resistencia al plegado de esta película es buena, incluso después de este caldeo de 63 h a 300°C, en tanto que la película de la poliimida-imida obtenida por reacción del 4,4'-diisocianato-difeniléter y del monoanhídrido trimélico se hace frágil, en estas condiciones.

25. La siguiente tabla pone en evidencia la resistencia térmica, traducida por la pérdida relativa de peso de una muestra mantenida a 300°C en el aire durante
30. diferentes lapsos de tiempo.



Muestra	Pérdida de peso en % por calentamiento a 300 °C al aire			Resistencia al plegado repetido bajo un ángulo de 180° tras 63 h de calentamiento a 300 °C
	63 h.	100 h	220 h	
5. Según el presente ejemplo	3,5	4,5	8,2	buena
Polidifeniléter-piromelitimida	3,2	4,5	9,0	buena
10. Polidifeniléter-trimelitamida-imida	5,7	7,4	16,4	mala

Esta película presenta las propiedades mecánicas que figuran en la tabla siguiente

	a 22 °C		a 200 °C	
	Tenacidad (por kg/mm ²)	alargamiento a la rotura (%)	Tenacidad (kg/mm ²)	Alargamiento a la rotura (%)
15.	12,1	7,9	6,0	4,1

Por determinación termogravimétrica, con ayuda de una termobalanza vendida en el comercio bajo el nombre de termobalanza "Ugine-Eyraud", operando al aire con una velocidad de subida de temperatura constante de 2,2 °C/mm, se observa un comienzo de pérdida de peso a 310 °C.

Ejemplo 5

Se disuelven, con agitación, a 80 °C, 10 g de 4,4-diisocianato-difenil-éter, 1 g de 4,4',4"-triisocianato-trifenil-metano y 8,17 g de monoanhídrido de ácido trimélico en 100 cm³ de N-metilpirrolidona, y luego, tras disolución, se lleva la temperatura a 100 °C y se mantiene así durante 3 horas, para obtener una solución parda y viscosa.

Por otra parte, se disuelven, con agitación, a 40 °C, 15 g de 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1,5 g de 4,4'4"-triisocianato-trifenil-metano y 14,3 g de dianhídrido piromélico



5. en 150 g de N,N-dimetilacetamida y se vierte la solución así obtenida en un recipiente de fondo plano de 1200 cm² que se mantiene durante 2 h a 40°C en un horno. Se obtiene así un colodión gelatinoso que se vierte en un matraz en el cual se calienta este colodión a 100°C durante una hora agitándolo enérgicamente, para obtener una solución viscosa parda no gelificada.

10. Se prepara una película de copolímero mezclando 20 g de cada una de estas dos soluciones de la misma manera que en el ejemplo 1.

Esta película presenta las propiedades mecánicas siguientes (medidas efectuadas a 22°C).

15.	Tenacidad:	10,1 kg/mm ²
	Alargamiento a la rotura:	
	(con respecto a la longitud inicial)	10,3 %

A 200°C la pérdida de tenacidad es de 52% y el alargamiento a la rotura aumenta es 186%

20. Por determinación termogravimétrica en las mismas condiciones que en el ejemplo 4, se observa un comienzo de pérdida de peso a 320°C.

Ejemplo 6

25. A la mezcla de 70 g de cada una de las dos soluciones preparadas según el ejemplo 4, a saber la solución de poliamida-imida y la solución de poliimida, se añade, con agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos, una solución de 1 g de 4,4', 4''-trisisocianato-trifenil-metano y 0,9 g de dianhídrido de ácido piromélico en 11 cm³ de N,N-dimetilacetamida.

30. Se fabrica a continuación una película de copo-



límero procediendo como en el ejemplo 1

Las propiedades mecánicas de esta película son las siguientes (medidas efectuadas a 22°C):

- | | | |
|----|--|--------------------------|
| | Tenacidad: | 11,01 kg/mm ² |
| 5. | Alargamiento a la rotura
(con respecto inicial) | 13,9 % |

A 200°C la pérdida de tenacidad es de 45% y el alargamiento a la rotura aumenta en 67%.

Ejemplo 7

10. A la primera solución preparada en el ejemplo 4, se añade, con agitación, a 40°C, una solución obtenida como sigue:

15. Se disuelven 3 g de 4,4'-diisocianato-difeniléter y 2,07 g de dianhídrido de ácido piromélico y 0,54 g de ácido piromélico en 45 cm³ de N-dimetilacetamida y se calienta a 70°C durante 2 a 3 minutos para obtener una solución homogénea. Se vierte esta solución en un recipiente de fondo plano de 600 cm² de superficie y se mantiene a 40°C durante 2 horas.

20. A la mezcla de estas dos soluciones, se añade, con agitación, a 40°C, durante 30 minutos, una solución de 1,2 g de 4,4',4"-trisisocianato-trifeniltiofosfato y 0,845 g de dianhídrido de ácido piromélico en 20 cm³ de N-dimetilacetamida.

25. Se procede a continuación a la fabricación de una película como en el ejemplo 1.

La resistencia térmica de esta película es parecida a la de la película obtenida en el ejemplo 4.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento

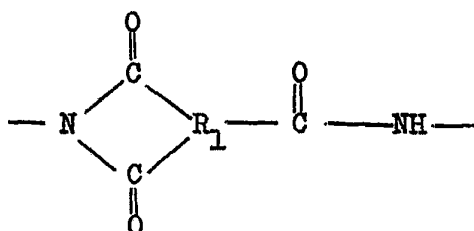


ES PAT.

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

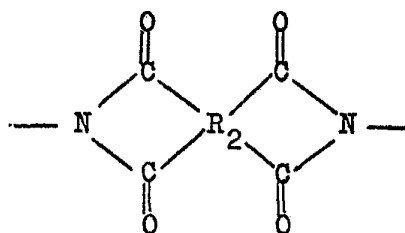
5. constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el nº 2794 de 25 de Febrero de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS DE IMIDA-AMIDAS", caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento de fabricación de copolímeros de imida-amidas, que comprenden radicales orgánicos R unidos entre sí por radicales que poseen la fórmula general



20.

y por radicales que poseen la fórmula general

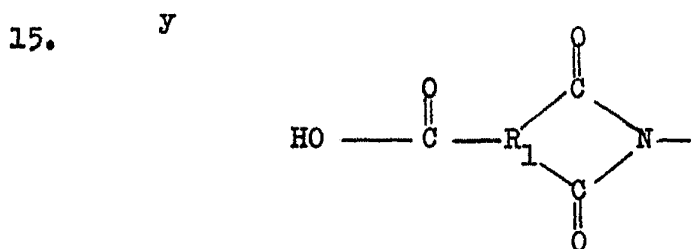
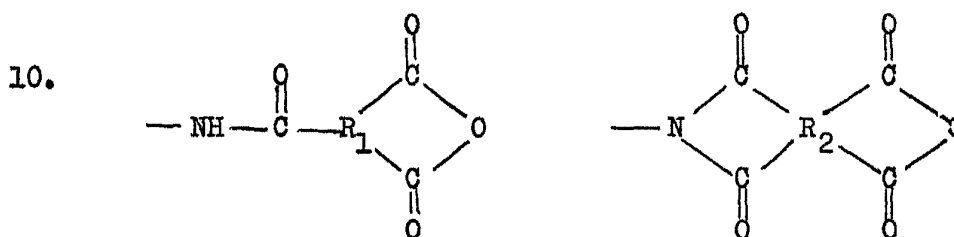


25.

30. en las que R_1 y R_2 , representan, respectivamente, un radical orgánico trivalente que comprende, al menos, tres átomos de carbono y un radical orgánico tetravalente que comprende, al menos, dos átomos de carbono, comprendiendo los



- radicales R, R₁ y R₂ cada uno, al menos, un agrupamiento escogido del grupo consistente en radicales alifáticos, aromáticos y alicíclicos, radicales heterocíclicos que contienen, al menos, un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, pudiendo formar dichos agrupamientos encadenamientos simples o mixtos, y que forma conjuntos macromoleculares terminados por grupos que corresponden al menos a una de las fórmulas:
- 5.



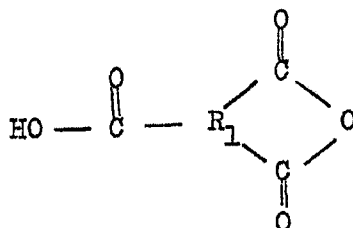
20. caracterizado porque se añade a un producto en solución, obtenido por reacción, en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte polar, de al menos un compuesto carbonilado capaz de producir, a la vez, una amida y una imida interna y que contiene, por una parte, un grupo carboxilo
25. y, por otra parte, 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, estando separados los dos grupos carbonilos por tres átomos de carbono como máximo, y encontrándose separado el grupo
30. carboxilo de cada uno de los grupos carbonilos por dos áto-



BO. FPA. 020

- mos de carbono como mínimo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato y de al menos un diisocianato, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponda 1/2 mol de compuesto carbonilado, un producto en solución, obtenido por reacción en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte polar, de al menos un compuesto tetracarbonilado capaz de producir una diimida interna y que contenga dos pares de grupos carbonilos, estando unido cada uno de estos grupos, por una parte, a un átomo de carbono de un mismo radical tetravalente y, por otra parte, a un átomo de oxígeno, y estando separados los grupos carbonilos que pertenecen a un mismo par por tres átomos de carbono como máximo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato con al menos un diisocianato, y/o una mezcla de estos productos de partida, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, y a continuación se hace reaccionar esta mezcla de productos en solución a una temperatura inferior a los 100°C, para obtener un copolímero en solución.
5. cada grupo NCO corresponda 1/2 mol de compuesto carbonilado, un producto en solución, obtenido por reacción en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte polar, de al menos un compuesto tetracarbonilado capaz de producir una diimida interna y que contenga dos pares de grupos carbonilos, estando unido cada uno de estos grupos, por una parte, a un átomo de carbono de un mismo radical tetravalente y, por otra parte, a un átomo de oxígeno, y estando separados los grupos carbonilos que pertenecen a un mismo par por tres átomos de carbono como máximo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato con al menos un diisocianato, y/o una mezcla de estos productos de partida, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, y a continuación se hace reaccionar esta mezcla de productos en solución a una temperatura inferior a los 100°C, para obtener un copolímero en solución.
10. estando separados los grupos carbonilos que pertenecen a un mismo par por tres átomos de carbono como máximo, con al menos un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato con al menos un diisocianato, y/o una mezcla de estos productos de partida, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, y a continuación se hace reaccionar esta mezcla de productos en solución a una temperatura inferior a los 100°C, para obtener un copolímero en solución.
15. un diisocianato o una mezcla de al menos un poliisocianato con al menos un diisocianato, y/o una mezcla de estos productos de partida, siendo tales las cantidades de diisocianato, de poliisocianato y de compuesto carbonilado que a cada grupo NCO corresponde 1/2 mol de compuesto carbonilado, y a continuación se hace reaccionar esta mezcla de productos en solución a una temperatura inferior a los 100°C, para obtener un copolímero en solución.
20. para obtener un copolímero en solución.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto carbonilado capaz de proporcionar a la vez una amida y una imida interna se emplea un monoanhídrido de un ácido tricarbóxico de fórmula general
- 25.



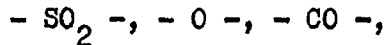


10 FEB 1969

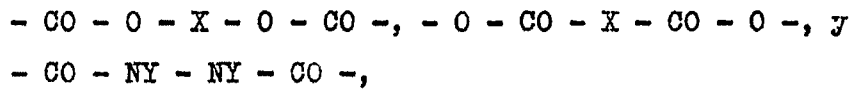
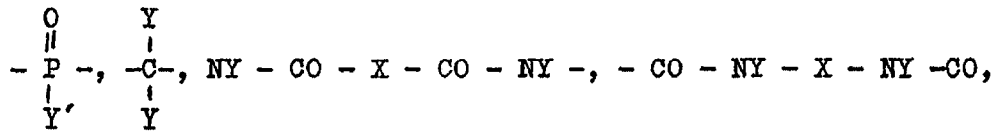
en la que R₁ tiene el significado arriba indicado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplea el citado compuesto carbonilado en el que el radical R₁ comprende varios agrupamientos unidos directamente o por, al menos, uno de los radicales de enlace siguientes:

5.



10.



15.

donde X es un radical divalente alquileno, ciclanilideno o arileno, siendo Y un radical alquilo, arilo o ciclanilo o un hidrógeno y siendo Y' un radical alquilo, arilo o ciclanilo.

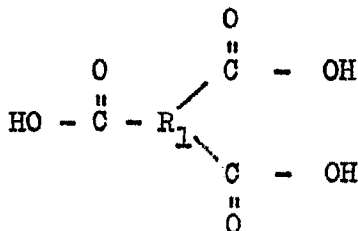
20.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque como dicho monoanhídrido se emplea, al menos, uno elegido del grupo consistente en monoanhídrido de ácido trimélico, monoanhídrido-1,2 de ácido ciclopendienil-tricarboxílico-1,2,4, monoanhídrido-3,4 de ácido difeniléter-tricarboxílico-3,4,4', monoanhídrido-3',4' de (dicarboxi-3',4'-fenil)-2-(carboxi-3'-fenil)-5 oxadiazol-1,3,4 y monoanhídrido-1,8 de ácido naftaleno-tricarboxílico-1,8,4.

25.

30.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto carbonilado capaz de proporcionar a la vez una amida y una imida internas se emplea un ácido tricarbóxico de fórmula general



5.

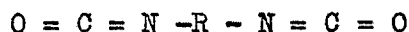
en la que R₁ tiene el significado arriba indicado.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como dicho ácido tricarboxílico se emplea, al menos, uno elegido del grupo consistente en ácido trimélico, ácido difenil-éter-tricarboxílico-3,4,4', (dicarboxi-3', 4'-fenil)-2(carboxi-3'-fenil)-5 oxadiazol-1,3,4 y ácido ciclopentadienil-tricarboxílico-1,2,4.

10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como dicho diisocianato se emplea un diisocianato de fórmula general

15.

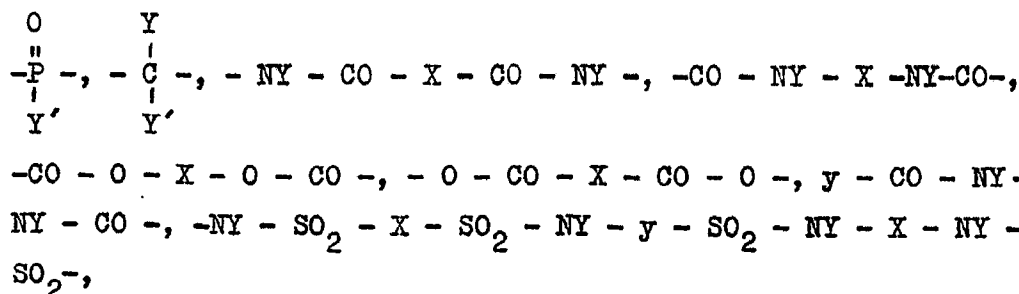


en la que R representa un radical divalente que comprende al menos dos átomos de carbono y corresponde a la definición arriba dada.

20.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se emplea el citado diisocianato en el que el radical R comprende varios agrupamientos unidos directamente o por, al menos, uno de los radicales siguientes: -SO₂-, -O-, -CO-,

25.



30.

donde X e Y' tienen el mismo significado arriba indicado,

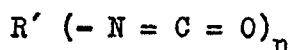


siendo Y un radical alquilo, arilo o ciclanilo.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque como dicho diisocianato se emplea, al menos, uno elegido del grupo consistente en hexametilen-

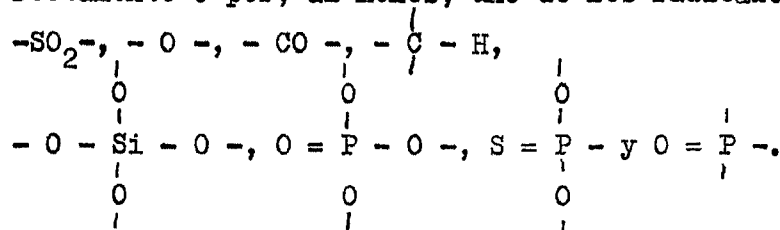
5. diisocianato, dodecametilen-diisocianato, 4,4'-diisocianato-difenil-metano, 4,4'-diisocianato-difenil-éter, tolilendiisocianato, bis(para-fenilen-isocianato)-oxadiazol-1,3,4, 4,4'-diisocianato-difenil-1,1-ciclohexano y 4,4'-diisocianato-difenil-propano.

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como dicho poliisocianato se emplea un poliisocianato de fórmula general



15. en la que n es un número entero al menos igual a 3, representando R' un radical n-valente que comprende al menos n átomos de carbono que corresponde por otra parte a la definición del radical R arriba dada.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se emplea el citado poliisocianato en el que el radical R' comprende varios agrupamientos unidos directamente o por, al menos, uno de los radicales siguientes:



25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque como poliisocianato se emplea un triisocianato.

30. 13.- Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12,



28 FEB 1969

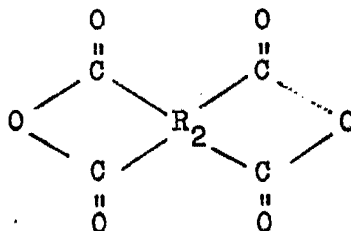
caracterizado porque como dicho trisocianato se emplea, al menos, uno elegido del grupo consistente en 4,4',4"-trisocianato-trifenil-metano, 4,4',4"-trisocianato-trifenil-fosfato, 4,4',4"-trisocianato-trifenil-tiofosfato.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 10 y 11, caracterizado porque como dicho poliisocianato se emplea 2,2',5,5'-tetraisocianato-4,4'-dimetil-difenil-metano.

10. 15.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como dicho poliisocianato se emplea un poliisocianato-polifenileno-polimetileno.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como dicho compuesto tetracarboxilado capaz de proporcionar una diimida interna se emplea un dianhídrido de un ácido tetracarboxílico de fórmula general

15.

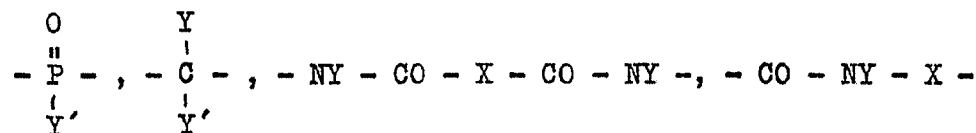


20.

en la que R₂ tiene el significado arriba indicado.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se emplea el citado compuesto carbonilado en el que el radical R₂ comprende varios agrupamientos unidos directamente o por, al menos, uno de los radicales de enlace siguientes: - SO₂ -, - O -, - CO -,

25.



NY - CO -, - CO - O - X - O - CO -, - O - CO - X - CO - O -,

30.

y - CO - NY - NY - CO -,

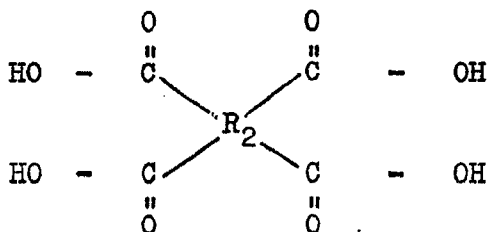


18 FEB 1939

donde X es un radical divalente alquileno, ciclanilideno o arileno, Y es un radical alquilo, arilo o ciclanilo o un hidrógeno y Y' es un radical alquilo, arilo o ciclanilo.

- 5. 18.- Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque como dicho dianhídrido se emplea uno elegido del grupo consistente en: dianhídrido de ácido piromélico, dianhídrido de ácido ciclopentadienil-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,3',4', dianhídrido de bis(dicarboxi-3,4'-fenil)-2,5-oxadiazol-1,3,4 y dianhídrido de ácido naftalen-tetracarboxílico-1,4,5,8.

- 10. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como dicho compuesto tetracarboxilado capaz de proporcionar una diimida interna se emplea un ácido tetracarboxílico de fórmula general



- 20. en la que R₂ posee el significado indicado que en la reivindicación 16 ó en la reivindicación 17.

- 25. 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque como dicho ácido tetracarboxílico se emplea uno elegido del grupo consistente en ácido piromélico, ácido benzofenona-tetracarboxílico-3,4,4',4', bis(dicarboxi-3,4'-fenil)-2,5-oxadiazol-1,3,4 y ácido ciclopentadienil-tetracarboxílico.

- 30. 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como dicho disolvente orgánico inerte polar se



8 FEB. 1969

emplea, al menos, uno elegido del grupo consistente en N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metil-2 pirrolidona y dimetilsulfóxido.

5. 22.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el citado copolímero imida-amida en solución se extiende sobre un soporte a fin de obtener una capa delgada, se calienta esta capa a una temperatura al menos igual a la temperatura de ebullición del disolvente; se mantiene esta temperatura durante el tiempo necesario para la evaporación completa del disolvente; se lleva a continuación la temperatura a más de 200°C y se mantiene esta temperatura durante el tiempo necesario para obtener una película sólida.

10. 23.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque se añade a dicho copolímero en solución un no disolvente a fin de precipitar el copolímero en forma de polvo.

15. 24.- Procedimiento de fabricación de copolímeros de imida-amidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 FEB. 1969

Madrid,
SOCIETE RHODIACETA.

J. GOMEZ ACEBO Y NOGA
D. D. Firmado: J. Gómez Acebo y Noga