

409080

CASE 3-7872/GC 569

409080

29 NOV 1975



F.C. 12-8-75

Int. Cl. ² C08F

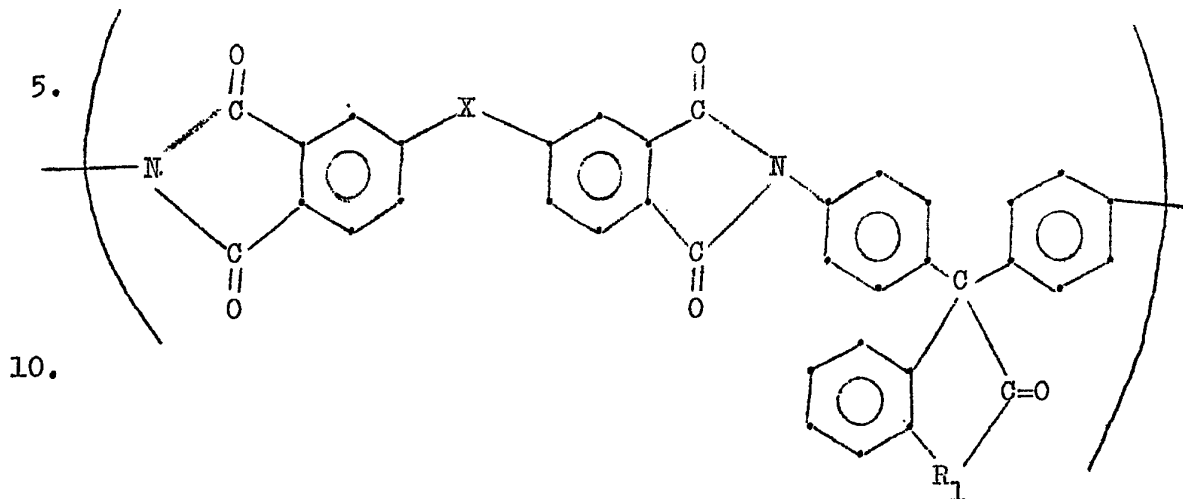
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIIMIDAS AROMATICAS SOLUBLES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

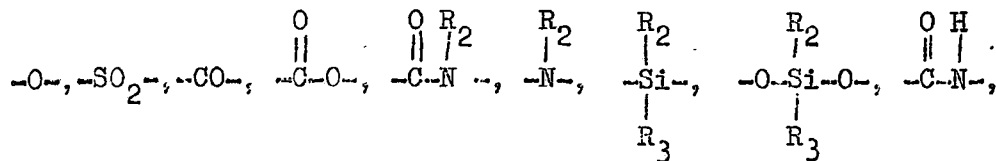
Este invento se refiere a nuevas poliimididas aromáticas solubles que se caracterizan por comprender una unidad recurrente que tiene la fórmula estructural siguiente:



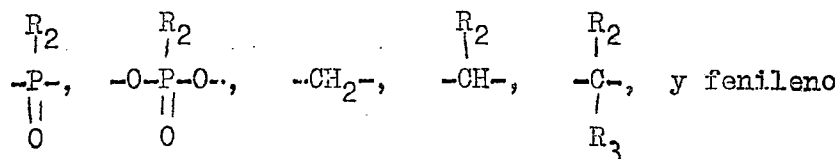
409080



en la que R₁ es S, NH, N-alquilo(inferior) o N-arilo, y X es



5.



10.

en donde R₂ y R₃ son alquilo(inferior) de 1 a 6 átomos de carbono y arilo, y los ácidos de poliamida de los que éstos se derivan. El grupo de alquilo(inferior) aquí empleado incluye grupos alquílicos de cadena lineal y ramificada con seis átomos de carbono a lo sumo. Ejemplos de dichos grupos son el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo y similares.

15.

Los grupos arílicos de R₁, R₂ y R₃ incluyen el fenilo; el fenilo sustituido con uno o mas grupos alquílicos, como el metilo, etilo, propilo o con uno o mas grupos de halógeno como cloro o bromo; el naftilo, antrilo, fenantrilo y, de preferencia, el fenilo.

20.

Las poliimidas producidas según este invento se caracterizan por la útil solubilidad en ciertos disolventes orgánicos. Las poliimidas conocidas hasta ahora en el arte han sido, por lo general, extremadamente insolubles y no han podido ser moldeadas después de la conversión del estado poliamida-ácido a la forma poliimida. Las poliimidas del invento son útiles en extremo por el hecho de que pueden disolverse en ciertos disolventes, en concentración relati-

25.

409080



vamente elevada, y las soluciones pueden emplearse para la ulterior fabricación de poliimidas. De este modo resulta posible producir películas, revestimientos y similares de poliimida sin la necesidad de utilizar un intermediario

5. de poliamida-ácido con una subsiguiente etapa de conversión. Esto es muy ventajoso porque permite la aplicación de revestimientos de poliimida a artículos que podrían deteriorarse con el calentamiento o las técnicas de conversión química hasta ahora necesarias.

10. Las poliimidas solubles exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y eléctricas que las hacen aptas para ser utilizadas como adhesivos, resinas de laminación para placas de circuito impreso, fibras, revestimientos para fines decorativos y eléctricos, películas, esmaltes para cable y compuestos de moldeo.

15. Se ha descubierto que estas poliimidas son solubles en una proporción de, por lo menos, el 20% en peso a una temperatura de unos 25°C en disolventes comunes de tipo poliamida, como N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, hexametilfosforamida, dimetilsulfoxido, dimetilformamida y
20. similares, así como disolventes tales como los éteres cíclicos representados por dioxano y tetrahydrofurano; hidrocarburos clorados como el cloruro de metileno, el triclorometano, el tetracloroetano, 1,1,2-tricloroetano y similares;
25. disolventes del tipo fenólico como cresol, fenol, fenol clorado y similares; y disolventes tales como nitrobenzeno y piridina.

Las poliimidas se preparan haciendo reaccionar un anhídrido del ácido tetracarboxílico aromático de la fórmula

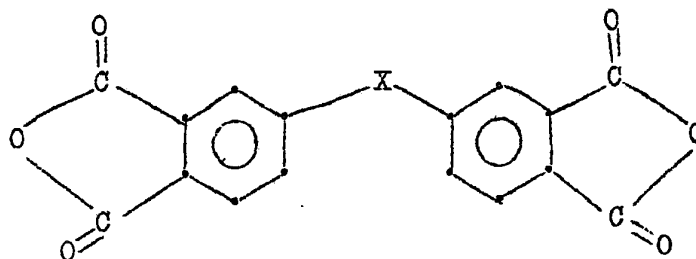
409080

- 4 -

29 NOV

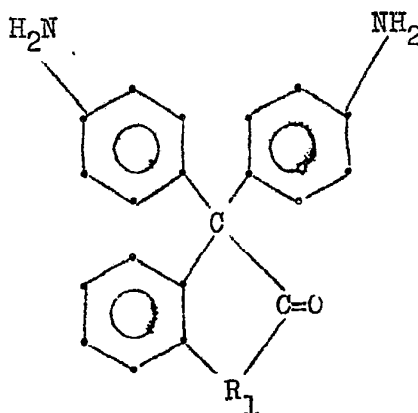


5.



en la que X tiene el significado indicado antes, con una diamina que tiene la fórmula

10.

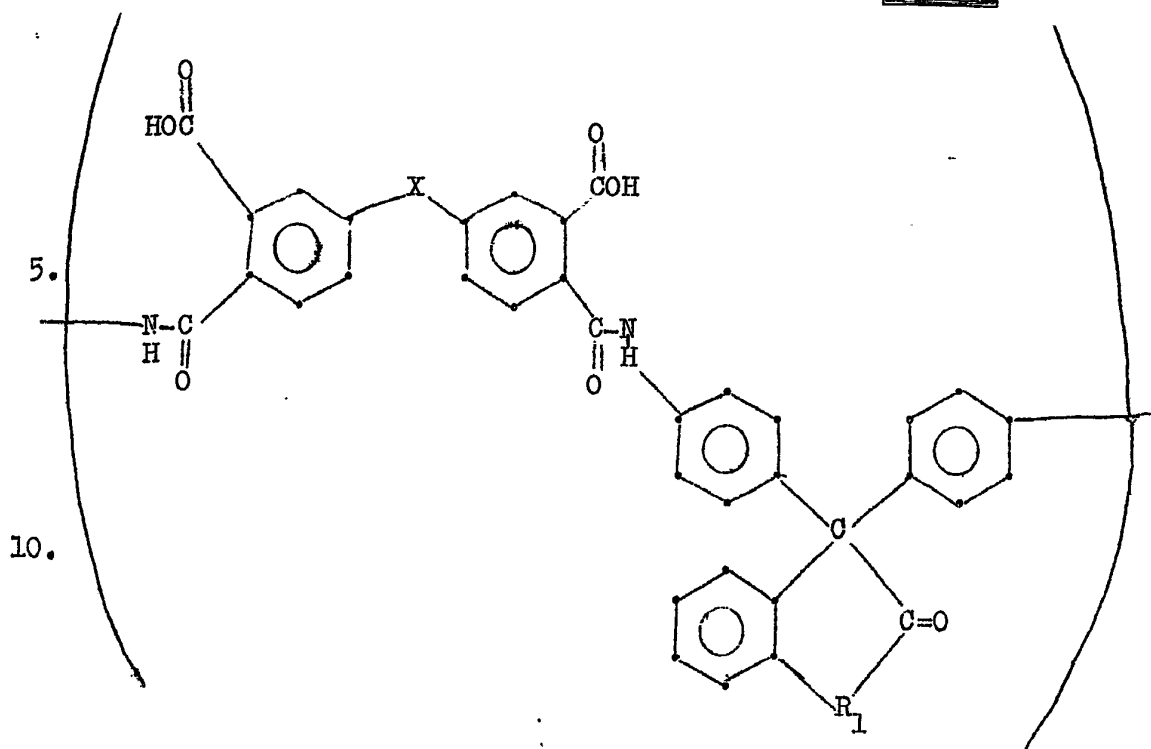


15.

20.

en la que R_1 tiene el significado indicado antes; en un medio reaccional orgánico que es un disolvente para uno, por lo menos, de los reactivos, de preferencia, bajo condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura inferior a 100°C y, de preferencia, a 20°C - 50°C . El producto de esta reacción es un ácido de poliamida que viene representado por la fórmula siguiente:

25.



15. en la que R_1 y X tienen el significado indicado antes.

El ácido de poliamida se convierte subsiguientemente en la poliimida con diversos métodos que incluyen el calentamiento de la solución de ácido de poliamida a temperaturas comprendidas entre 100°C y 240° , según el punto de ebullición del disolvente orgánico, hasta que se completa la imidización; por medios químicos, por ejemplo, adicionando a la solución de ácido de poliamida un agente deshidratante como el anhídrido acético, solo o en combinación con un catalizador de amina terciaria como piridina y opcionalmente calentando o no la solución resultante a unos 120°C hasta que se completa la imidización.

Más concretamente, la preparación del ácido de poliamida, que se convierte subsiguientemente en la poliimida, puede llevarse a cabo convenientemente en formas diversas. Las diaminas y dianhídridos pueden mezclarse



- previamente como sólidos secos en cantidades equivalentes y la mezcla resultante puede adicionarse, en pequeñas porciones y con agitación, a un disolvente orgánico. Alternativamente, puede invertirse este orden de adición; o sea,
5. después de mezclar previamente la diamina y el dianhídrido puede adicionarse a la mezcla, con agitación, el disolvente. Asimismo, es posible disolver la diamina en el disolvente mientras se agita y añadir lentamente el dianhídrido en porciones que ofrezcan una velocidad de reacción controlable.
10. Sin embargo, puede, asimismo, variarse este orden de adición. Todavía otro proceso comprende el disolver la diamina en una porción de un disolvente y el dianhídrido en otra porción de éste mismo disolvente o de otro y mezclar luego las dos soluciones.
15. El grado de polimerización del ácido de poliamida y su poliimida correspondiente se somete a control deliberado. La relación molar de diamina a dianhídrido en la mezcla de reacción inicial puede oscilar entre 2:1 a 1:2. El empleo de cantidades equimolares de los reactivos bajo las condiciones prescritas proporciona polímeros de peso molecular muy elevado mientras que el empleo de uno u otro reactivo en gran exceso limita la extensión de la polimerización.
20. Sin embargo, el objeto de este invento incluye ácidos de poliamida de peso molecular elevado y reducido y sus poliimidias correspondientes.
25. Los polímeros de bajo peso molecular pueden, además, utilizarse como prepolímeros intermediarios que pueden reaccionar con agentes prolongadores de cadena apropiados para ofrecer polímeros que son útiles como adhesivos y como

409080

- 7 -



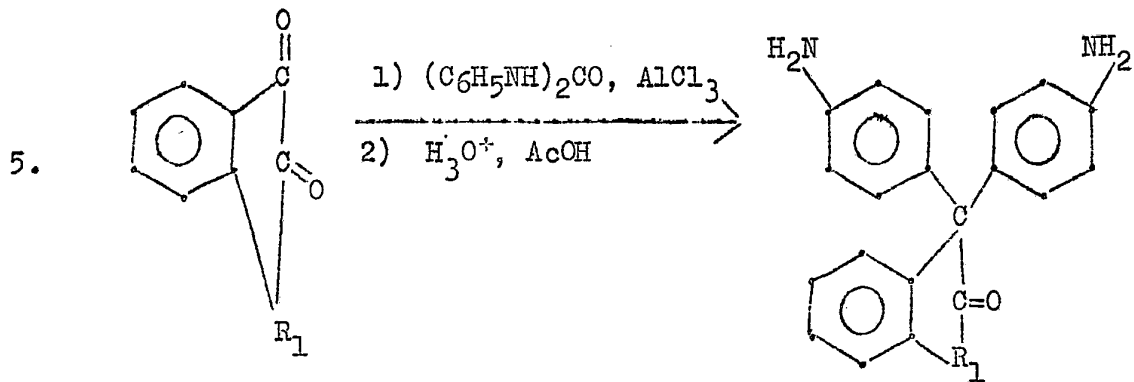
- resinas de moldeo y laminación. Los polímeros de bajo peso molecular pueden terminar en los extremos con compuestos de grupos funcionales como el anhídrido nádic, el anhídrido maléico, el anhídrido metilnádic y similares, y calentarse subsiguientemente para inducir la formación de enlaces transversales y la extensión de la cadena.
5. Además, utilizando un exceso de un reactivo para limitar el peso molecular de los polímeros puede utilizarse un agente de terminación de cadena, como el anhídrido ftálico o la anilina, para rematar los extremos de las cadenas de los polímeros.
10. Para efectuar la conversión de los ácidos de poliamida a poliimidas, se calientan los ácidos de poliamida por encima de 50°C y, de preferencia, en una atmósfera inerte y, más preferentemente, en una atmósfera inerte comprendida entre 110°C y 240°C. En el procedimiento preferido, se preparan los ácidos de poliamida a una temperatura inferior a 50°C y se mantienen a esta temperatura hasta que la viscosidad máxima indica que se ha obtenido la máxima polimerización. Subsiguientemente se calienta el ácido de poliamida, en solución y bajo atmósfera inerte, a una temperatura comprendida entre 110°C y 240°C aproximadamente, para convertir el ácido de poliamida en poliimida. Alternativamente puede prepararse la poliimida soluble mezclando
15. la diamina y el dianhidrido a temperatura ambiente en un disolvente como nitrobenceno y luego calentando rápidamente la mezcla en reflujo durante unas 2 a 12 horas.
20. Las diaminas aromáticas de partida pueden prepararse del modo siguiente:
- 25.

Las diaminas aromáticas de partida pueden prepararse del modo siguiente:

409080

- 8 -

29 NOV



10.

en donde R_1 tiene el significado indicado antes.

La primera etapa puede desarrollarse a unos 100°C en un disolvente como el nitrobenceno durante un período de 2 a 24 horas. La segunda etapa se lleva a cabo en reflujo durante 2 a 48 horas.

15.

Las poliimidas solubles pueden precipitarse de sus soluciones con el empleo de metanol, agua, secado por pulverización y similares. El material granular resultante puede moldearse o volverse a disolver en un disolvente apropiado para obtener una composición formadora de película o del tipo barniz. A las soluciones o polvos de moldeo de poliimida pueden adicionarse otros ingredientes apropiados que incluyen rellenos, colorantes, pigmentos, estabilizadores térmicos y similares, según sea el uso final.

20.

Se ha descubierto, asimismo, que estas poliimidas cuando se calientan por encima de 225°C en la atmósfera forman enlaces transversales sin la eliminación de volátiles, proporcionando una poliimida que es esencialmente insoluble. Así pues, estas poliimidas tienen la ventaja adicional de

25.

409080

- 9 -



OV. 1972

ser solubles y fundibles durante las etapas de fabricación y de poder convertirse en insolubles, si se desea, calentando adecuadamente el producto totalmente fabricado, en condiciones atmosféricas, a temperaturas superiores a 225°C.

5. Se supone que este enlazamiento transversal resulta de las reacciones de oxidación, si bien no se conoce de forma definida la naturaleza exacta del enlazamiento transversal.

- Asi pues, estas poliimidas son especialmente bien apropiadas para aplicaciones de película, esmalte de cables y laminación, en donde las poliimidas pueden revestirse sobre el sustrato a partir de soluciones frías o calientes en una concentración sólida o a partir del 25% al 50% en peso de sólidos y enlazarse transversalmente para obtener revestimientos que sean impermeables a los disolventes en los que una vez fueron solubles.
- 10.
- 15.

- La cantidad de disolvente orgánico utilizada en el procedimiento preferido tan solo precisa ser suficiente para disolver lo bastante un reactivo, de preferencia la diamina, para que se inicie la reacción de la diamina y del dianhídrido. Para transformar la composición en artículos formados se ha descubierto que se obtienen los mejores resultados cuando el disolvente representa el 60%, por lo menos, de la solución polimérica. O sea, la solución debe contener del 0,05 al 40% del componente de poliimida. La solución viscosa de la composición polimérica conteniendo del 10% al 40% de poliimida en el componente polimérico disuelto en el disolvente puede utilizarse como tal para formar estructuras moldeadas.
- 20.
- 25.

Para ilustrar mas ampliamente la naturaleza de este

409080

- 10 -



invento y el procedimiento empleado en la preparación de poliimidias solubles se ofrecen los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.

3,3-di-(p-aminofenil)oxindol

5. Se mantiene a 100°C durante 16 horas una solución de 7,36 g (0,05 mol) de isatin, 12,7 g (0,06 mol) de s-difenilurea y 40 g (0,30 mol) de cloruro de aluminio en 200 cc de nitrobenceno. Se vierte la solución enfriada en 1 litro de agua helada y 600 cc de hexano. La filtración
10. proporciona un sólido que se suspende en 200 cc de ácido acético y se trata con 5 cc de agua y 200 cc de ácido sulfúrico. Esta solución se somete a reflujo durante 24 horas, se enfría y se filtra. El filtrado se trata con 40 g
15. de carbonato sódico, se concentra en vacío y se recoge en 300 cc de ácido clorhídrico 1N hirviente. Se diluye esta solución con 300 cc de agua enfriada a 5°C, se filtra y se alcaliniza con amoníaco. El sólido recogido se recristaliza en dioxano-hexano lo que dá 14,9 g (95%) de producto que tiene un punto de fusión de 265-267,5°C.
- 20.

Calculado para $C_{20}H_{17}N_3O$:

Calculado: %C, 76,17; %H, 5,43; %N, 13,32

Hallado: %C, 76,16; %H, 5,58; %N, 12,75

25. De modo análogo se prepara 3,3-di-(p-aminofenil)-tionaftenona sustituyendo isatin, del procedimiento anterior, por una cantidad equivalente de tioisatin. El producto tiene un punto de fusión de 195°C-197°C.

Calculado para $C_{20}H_{16}N_2OS$:



Calculado: %C, 71,83; %H, 5,43; %N, 8,38; %S, 9,59

Hallado: %C, 71,72; %H, 5,4; %N, 8,30; %S, 9,58

EJEMPLO 2.

3,3-di-(p-aminofenil)-1-fenil-oxindol

5. (a) A una solución de 1590 g (12,5 moles) de cloruro de oxalilo en 20 litros de cloruro de metileno seco a 0° se adiciona, con agitación, una solución de 2115 g (12,5 moles) de difenilamina en 10 litros de cloruro de metileno seco.
10. Una vez completada la adición se conduce la mezcla hasta la temperatura ambiente y se agita durante 18 horas. Luego se concentra en vacío la solución. Se recoge el aceite residual en 30 litros de nitrobenzono y se trata esta solución con 3340 g (25 moles) de cloruro de aluminio.
15. Luego se calienta esta solución, con agitación, a 120°C durante 4 horas. Durante esta operación se produce una vigorosa evolución del cloruro de hidrógeno.
20. (b) La solución enfriada de la etapa (a) se trata con 3000 g (14,1 moles) de s-difenilurea y 3340 g (25 moles) de cloruro de aluminio adicionales. Se mantiene la mezcla, con agitación, a 100°C durante 18 horas.
25. Se vierte la solución enfriada, con vigorosa agitación, en una mezcla de 100 litros de hexano y 100 litros de agua. Se recoge el sólido precipitado y se lava con 10 litros adicionales de hexano para eliminar todo el nitrobenzono residual.
- Se suspende el sólido recogido en 50 litros de ácido acético y se trata con 0,5 litros de agua y 9 litros de ácido sulfúrico concentrado. Luego se somete a reflujo la

409080

- 12 -



29 NOV 1971

mezcla durante 18 horas, la cual se vuelve homogénea con el calentamiento.

5. Se filtra la solución enfriada y se lava la torta de filtro con 2 litros de ácido acético. Se tratan cuidadosamente los filtrados combinados con 16 kg. de carbonato sódico y se concentran en vacío hasta sequedad. Los sólidos restantes se recogen en 100 litros de ácido clorhídrico 1N hirviendo. Se enfría la solución y se filtra.

10. El filtrado se alcaliniza con hidróxido amónico concentrado y se recoge el sólido precipitado.

Se recristaliza la diamina bruta en 50 litros de celosolve de metilo con decolorización Darco (empleo de 1 kg) y precipitación de agua (70 litros). El producto tiene un punto de fusión de 276-278°C.

15. Calculado para $C_{26}H_{21}N_3O$:

Calculado: %C, 79,77; %H, 5,41; %N, 10,74

Hallado: %C, 78,87; %H, 5,65; %N, 10,45

20. Siguiendo esencialmente el procedimiento anterior y sustituyendo difenilamina por una cantidad equivalente de N-metil-anilina y N-propil-anilina se obtiene 3,3-di-(p-aminofenil)-1-metil-oxindol y 3,3-di-(p-aminofenil)-1-propil-oxindol respectivamente.

EJEMPLO 3.

25. A una solución de 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)-1-fenil-oxindol en 45 cc de N-metil-pirrolidona destilada, bajo nitrógeno, se adicionan en porciones, durante un período de 15 minutos, 3,222 g (0,01 mol) de dianhídrido de benzofenona 3,4,3',4'-tetracarboxílico

409080

- 13 -



(BTDA). Luego se agita la solución durante unas 15 horas a la temperatura ambiente y bajo nitrógeno.

- El recipiente de la reacción se sumerge luego en un baño de aceite a 200°C. Se establece rápidamente el
5. equilibrio térmico a 185°C y se mantiene la mezcla reaccional a dicha temperatura durante 3 horas. Se barre el recipiente de reacción con un fuerte flujo de nitrógeno durante los primeros cinco minutos de la imidización para eliminar todo vestigio del agua formada en la reacción. Se barre
10. nuevamente el recipiente después de 10 minutos, 30 minutos y 1 hora.

- La poliamida así obtenida tiene una viscosidad intrínseca de 0,60 en N-metilpirrolidona a 30°C y una temperatura de transición vítrea de 355°C determinada me-
15. diante análisis de trenzado torsional.

- La poliimida soluble preparada a partir de 3,3-di-(p-aminofenil)-1-feniloxindol y BTDA muestra excelente solubilidad en disolventes de bajo punto de ebullición (por ejemplo del 25% en cloroformo, punto de ebullición
20. 62°C y dioxano, punto de ebullición 101°C). Las películas preparadas con esta poliimida son de color sorprendentemente claro. La temperatura de transición vítrea y la estabilidad termooxidativa son satisfactorias (355°C y 11% de pérdida de peso después de 1000 horas de envejecimiento de la
25. película a 300°C).

Se efectúa una colada de películas a partir de la solución de poliamida sobre vidrio y aluminio y se calientan en un horno de aire forzado a 200°C durante 1 hora para eliminar el disolvente. Los revestimientos obtenidos son límpidos,

409080

- 14 -



29 NOV. 1972

duros y flexibles y todos los revestimientos son aptos para disolverse en el disolvente con el que se prepararon.

Cuando estos mismos revestimientos se calientan a 300°C durante media hora son todavía duros, límpidos y

5. flexibles; sin embargo, dejan de ser solubles.

La poliimida se envejece isotérmicamente en un horno de aire forzado a 300°C. La pérdida de peso porcentual es menor al cabo de 600 horas.

10. El polvo de poliimida que se obtiene por precipitación de la solución con acetona y se seca en un horno de vacío a 80°C es soluble según una solución de sólidos al 25% en cloroformo y dioxano respectivamente.

EJEMPLO 4.

15. Se adicionan 3,222 g (0,01 mol) de BTDA, en porciones, durante un período de 15 minutos, a una solución de 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)oxindol en 45 cc de N-metil-pirrolidona destilada, bajo nitrógeno. Luego se agita la solución durante unas 15 horas a temperaturas ambiente y bajo nitrógeno.

20. Se sumerge el recipiente de reacción en un baño de aceite a 200°C. Se establece rápidamente el equilibrio térmico a 185°C y se mantiene a dicha temperatura la mezcla reaccional durante 3 horas. Se barre el recipiente de reacción con un fuerte flujo de nitrógeno durante los primeros cinco minutos de la imidización para eliminar todos los vestigios del agua formada en la reacción. Luego se barre de nuevo el recipiente después de 10 minutos, 30 minutos y 1 hora.

25. La poliimida soluble así obtenida tiene una viscosidad intrínseca de 0,39 en N-metil-pirrolidona a 30°C



y una temperatura de transición vítrea de 380°C, determinada por análisis de trenzado torsional.

- La poliimida puede obtenerse en forma de polvo precipitado la poliimida de la solución con el empleo de acetona y secando el polvo bajo vacío a 80°C.
- 5.

El polvo puede moldearse por calentamiento en un molde seccional a 410°C y una presión de unas 500 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO 5.

10. Se adicionan 3,222 g (0,01 mol) de BTDA, en porciones durante un período de 15 minutos, a una solución de 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)-tionaftenona. Luego se agita la solución durante unas 15 horas a la temperatura ambiente y bajo nitrógeno.
15. Se sumerge en recipiente de reacción en un baño de aceite a 200°C. Se establece rápidamente el equilibrio térmico a 185°C y se mantiene la mezcla reaccional a dicha temperatura durante 3 horas. Se barre el recipiente de reacción con un fuerte flujo de nitrógeno durante los primeros cinco minutos de la imidización para eliminar todo vestigio del agua formada en la reacción. Se barre de nuevo el recipiente al cabo de 10 minutos, 30 minutos y 1 hora.
- 20.

- La poliimida soluble así obtenida tiene una viscosidad intrínseca de 0,372 en N-metil-pirrolidona a 30°C
25. y una temperatura de transición vítrea de 320°C, determinada mediante análisis de trenzado torsional.

Pueden prepararse laminados a partir de esta poliimida soluble para utilizarlos como placas de circuito impreso mediante revestimiento de tejido de fibra de vidrio

409080

- 16 -

29 NOV



- 7628 con la solución de resina. La fibra de vidrio revestida se seca en un horno de vacío a 80°C durante 2 horas. Se corta en cuadrados y se coloca en la prensa previamente calentada a 150°C para formar un laminado de 13 capas y se
5. mantiene durante 15 minutos. Se aplica al laminado una presión de 500 - 1000 libras por pulgada cuadrada, elevándose luego la temperatura lentamente hasta 215°C. Se mantiene esta temperatura y la presión durante 2 horas, aumentándose luego durante 1 hora a 275°C. Se mantiene durante 1 hora
10. a 275°C y luego se calienta a 360°C y se mantiene durante 15 minutos. A continuación se enfría bajo presión a 160°C.

EJEMPLO 6.

- Se adicionan 3,222 g (0,01 mol) de BTDA, en porciones durante un período de 15 minutos, a una solución de
15. 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)-1-metil-oxindol en 45 cc de N-metil-pirrolidona destilada, bajo nitrógeno. Luego se agita la solución durante un período de 15 horas a la temperatura ambiente y bajo nitrógeno.

- Se sumerge el recipiente de reacción en un baño
20. de aceite a 200°C. Se establece rápidamente el equilibrio térmico a 185°C y se mantiene la mezcla reaccional a dicha temperatura durante 3 horas. Se barre el recipiente de reacción con un fuerte flujo de nitrógeno durante los primeros cinco minutos de la imidización para eliminar todo
25. vestigio del agua formada en la reacción. Se barre de nuevo el recipiente después de 10 minutos, 30 minutos y una hora.

Se obtiene una poliimida soluble que puede convertirse adicionalmente en un polvo de moldeo por coagulación en acetona con agitación a elevada velocidad.

409080



EJEMPLO 7.

- Se adicionan 3,222 g (0,01 mol) de BTDA, en porciones y durante un período de 15 minutos, a una solución de 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)-fenil-oxindol en 45 cc de
5. N-metil-pirrolidona destilada, bajo nitrógeno. Luego se agita la solución durante unas 15 horas a la temperatura ambiente y bajo nitrógeno. Se adiciona a esta solución 10 cc de anhídrido acético y 2,5 cc de piridina. Luego se calienta la solución a 120°C durante 3 horas para obtener la
10. poliimida soluble.

EJEMPLO 8.

- Se somete a reflujo bajo nitrógeno y durante 1 hora una mezcla sólida de 0,01 mol de 3,3-di-(p-aminofenil)oxindol y 3,222 g (0,01 mol) de BTDA en 100 cc de nitrobenzeno.
15. Se mantiene la solución en reflujo durante 12 horas para obtener una poliimida soluble. La solución de poliimida puede aplicarse directamente como revestimiento o esmalte de cable, útil, por ejemplo, como aislante de cable eléctrico; o puede aislarse la poliimida por coagulación en acetona y
20. utilizarse como un polvo de moldeo.

EJEMPLO 9.

- Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 3 pueden obtenerse poliimidias solubles haciendo reaccionar cantidades equivalentes de los siguientes derivados de dianhídrido aromático y oxindol-diamina:
- 25.

(a) dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)eter + 3,3-di-(p-aminofenil)-1-fenil-oxindol,

(b) dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona + 3,3-di-(p-aminofenil)oxindol,

409080

- 18 -

409080



- (c) dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona + 3,3-di-(p-aminofenil)-1-fenil-oxindol,
- (d) dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)metano + 3,3-di-(p-aminofenil)-tionaftenona,
5. (e) dianhídrido de 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)-etano + 3,3-di-(p-aminofenil)-1-metil-oxindol,
- (f) dianhídrido de fenilbenzoato 3,4,3',4'-tetracarboxílico + 3,3-di-(p-aminofenil)-1-propil-oxindol,
- (g) dianhídrido de trifenilamina 3,4,3',4'-tetracarboxílico
10. (h) dianhídrido de tetrafenilsilano 3,4,3',4'-tetracarboxílico + 3,3-di-(p-aminofenil)-oxindol,
- (i) dianhídrido de tetrafenilsiloxano 3,4,3',4'-tetracarboxílico + 3,3-di-(p-aminofenil)-1-fenil-oxindol,
15. (j) dianhídrido del óxido trifenilfosfina 3,4,4',4'-tetracarboxílico + 3,3-di-(p-aminofenil)-tionaftenona,
- (k) dianhídrido de trifenilfosfato 3,4,3',4'-tetracarboxílico + 3,3-di-(p-aminofenil)oxindol.

= . =

N O T A

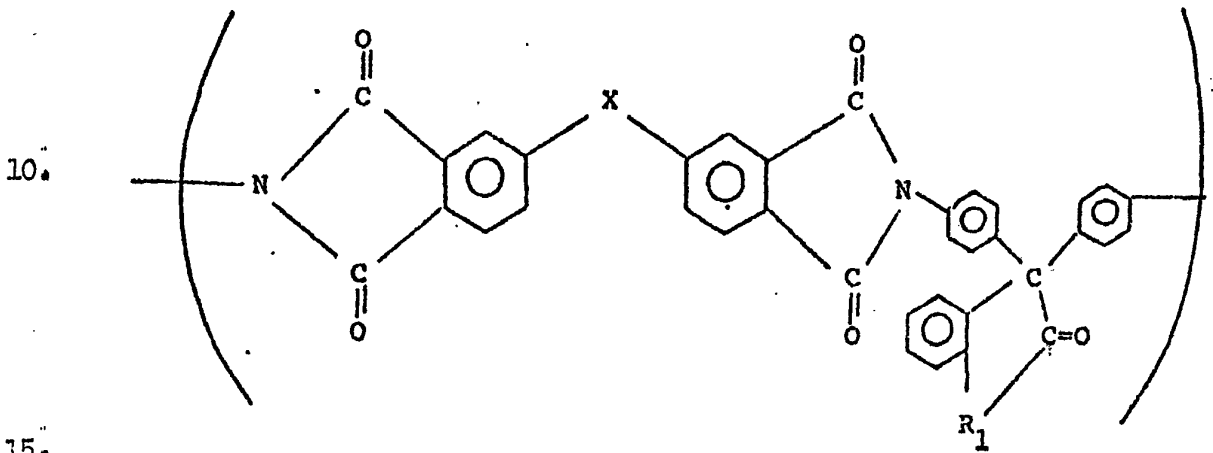
20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. serial nº 203.469 del 30 de Noviembre de 1971.

25. 1. Un procedimiento para la preparación de polímidas aromáticas solubles aptas para constituir soluciones en disolventes volátiles, particularmente en

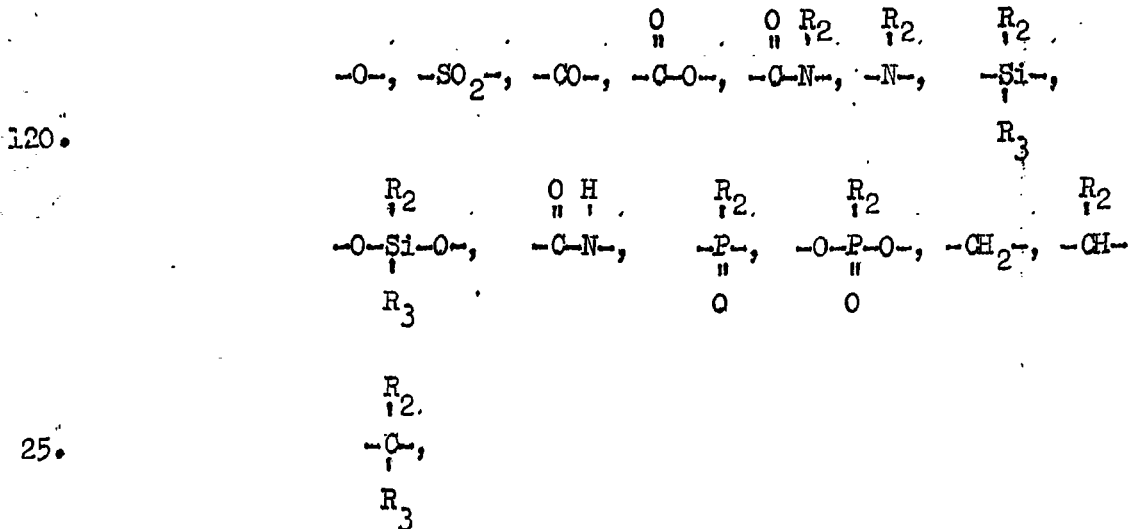
mce



5. N-metil-pirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, tetrahidrofurano y dioxano, formar películas autoconsis- tentes, especialmente para revestimientos, impregnar tejidos o fibra de vidrio, e integrar polvos de moldeo y cuyas poliimidas están constituidas esencialmente por la unidad recurrente



en la que R₁ es S, N-H, N-alquilo(inferior) o N-arilo, y X es



y fenileno, en donde R₂ y R₃ son alquilo(inferior) con 1 a 6

ME

409080

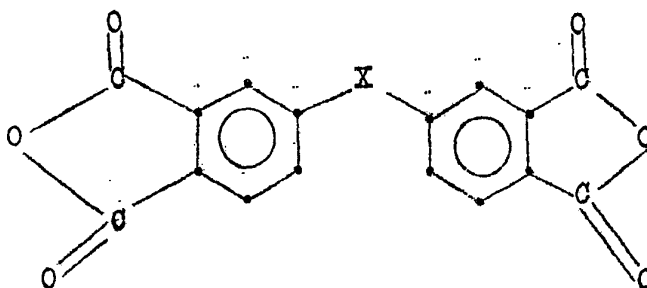
- 20 -

409080



átomos de carbono y arilo, caracterizado por (a) hacer reaccionar un anhídrido del ácido tetracarboxílico aromático de la fórmula

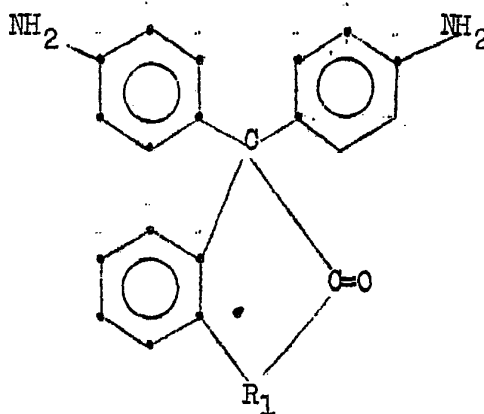
5.



en la que X tienen el significado indicado antes, con una diamina que tiene la fórmula

10.

15.



20.

en la que R_1 tiene el significado indicado antes, en un medio de reacción orgánico que es un disolvente para, por lo menos, uno de los reactivos, de preferencia bajo condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura inferior a 100°C y, de preferencia, a 20°C - 50°C , (b) deshidratar e imidizar respectivamente el ácido de poliamida

25.

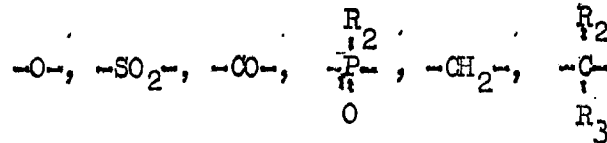
MGE



resultante de la etapa (a) mediante tratamiento o por medios químicos según métodos conocidos.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde particularmente R_1 es S, N-H, N-alquilo(inferior o N-arilo y X es

5.



en donde R_2 y R_3 son alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o arilo.

10.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde también particularmente R_1 es S, N-H, N-alquilo(inferior) o N-arilo.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde del mismo modo particular R_1

15.

es

y X es $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO$

20.

5. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde especialmente R_1 es $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$ y X es $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO$.

6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde también especialmente R_1 es -S- y X es $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO$.

25.

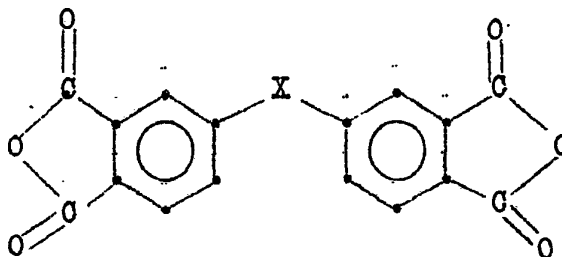
7. Un procedimiento, según la reivindicación 1,

ME



caracterizado, en una variante de su realización según la fase a) del mismo comprende hacer reaccionar un dianhídrido del ácido tetracarboxílico aromático de la fórmula

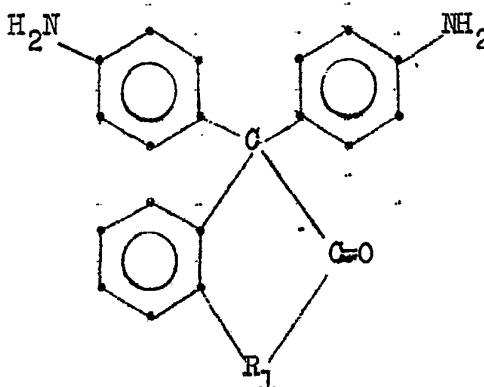
5.



10.

en donde X tiene el significado dado en la reivindicación 1, con una diamina que tiene la fórmula

15.



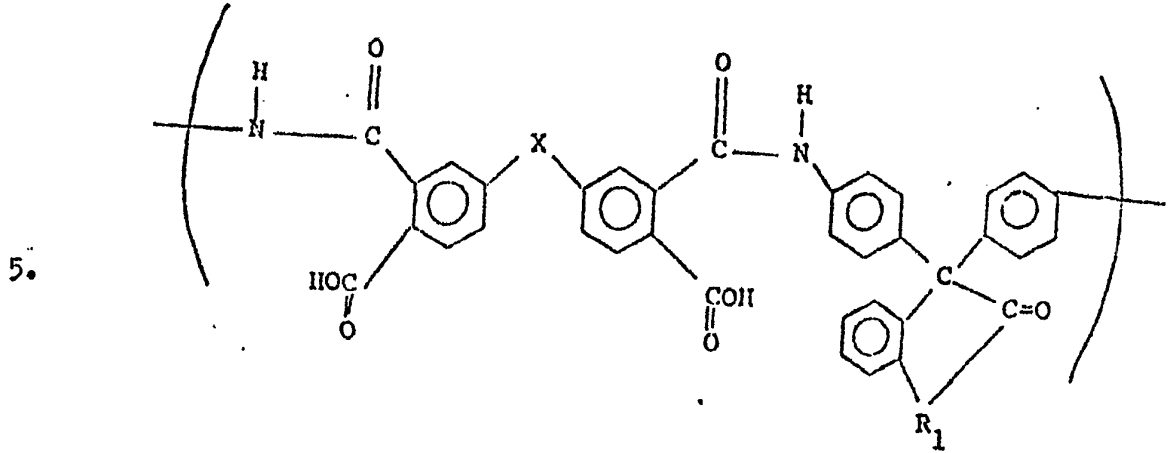
20.

en donde R_1 tiene el significado indicado en la reivindicación 1,

25.

en un medio de reacción orgánico que es un disolvente para, por lo menos uno de los reactivos, de preferencia bajo condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura inferior a 100°C y de preferencia entre 20°C y 50°C , constituyéndose un ácido de poliamida integrado esencialmente, por la unidad recurrente

M/E



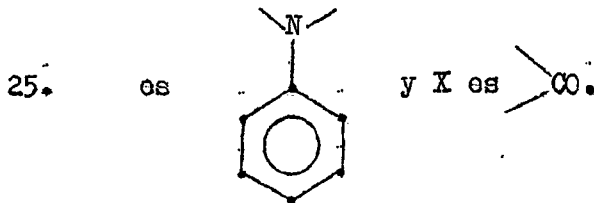
10. en donde R_1 y X tienen el mismo significado que se les ha dado en la reivindicación 1.

8. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, en donde particularmente R_1 es S, N-H, N-alquilo(inferior), N-arilo, y X es $-O-$, $-SO_2-$, $-CO-$,

15.
$$\begin{matrix} R_2 \\ | \\ -P- \\ | \\ O \end{matrix}, \begin{matrix} R_2 \\ | \\ -CH_2- \\ | \\ O \end{matrix} \text{ o } \begin{matrix} R_2 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_3 \end{matrix}$$
 en donde R_2 y R_3 son alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o arilo.

20. 9. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, en donde también particularmente R_1 es S, N-H, N-alquilo(inferior), N-arilo.

10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde así mismo particularmente R_1



ME

409080

- 24 -

409080



11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde especialmente R_1 es -S- y X es CO :

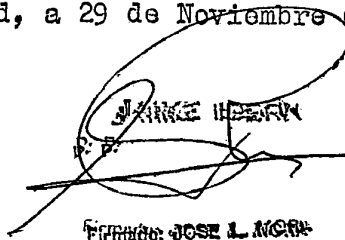
5. 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde también especialmente R_1 es NH y X es CO .

13. Un procedimiento para la preparación de poliimidas aromáticas solubles.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Noviembre de 1972

p.a.


Firmado: JOSE L. MORA

ME