

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	(11) NUMERO	A1
	(21) 426.567	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	22-5-74	

P.- 57.470

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
363.771	24-5-73	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE PREPARACION DE UN PRECUSOR DE POLIIMIDA SOLU  
BLE Y CURABLE".

(71) SOLICITANTE (S)

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westinghouse Building, Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania  
15222, Estados Unidos de América

(72) INVÉNTOR (ES)

Leonard Edward Edelman y William Michael Alvino

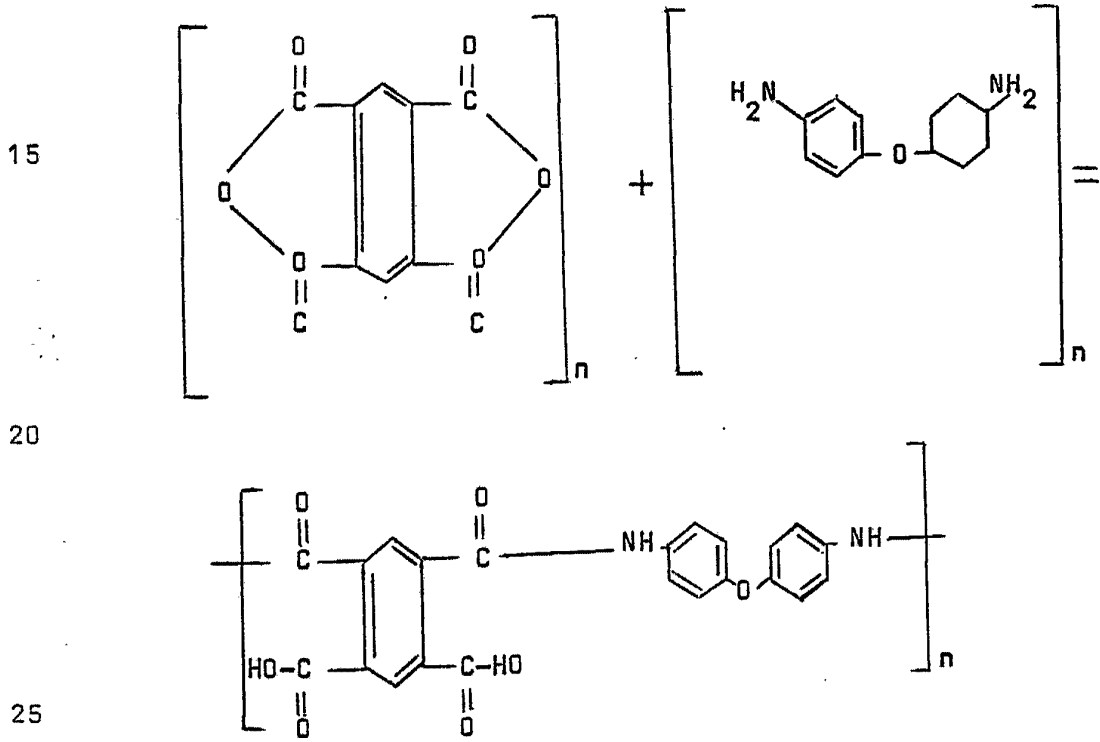
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

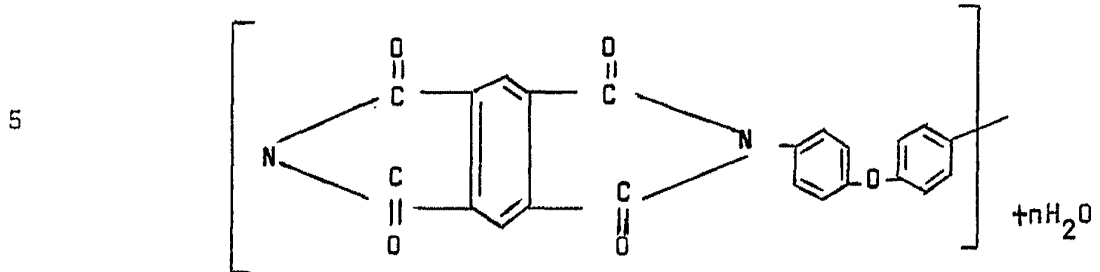
Esta invención se refiere a la fabricación de poliimidas.

En el procedimiento comercial de producción de poliimidas, tales como aquellas poliimidas vendidas bajo la marca registrada "Kapton" por la firma Dupont Co., se hace reaccionar un dianhidrido con una diamina para formar un ácido poliámico intermedio. El ácido poliámico se esparce después sobre un substrato y se cura para formar la poliimida. Por ejemplo, la reacción de dianhidrido piromelítico con éster 4,4'-diamino-difenílico para producir un ácido poliámico es:





El ácido poliámico se cura formando la poliimida y una molécula de agua.



10 La ventaja principal de esta invención sobre el procedimiento comercial actual para preparar poliimidas, es la reducción al mínimo de la producción de agua de condensación durante el curado. Por consiguiente, los problemas anteriormente indicados de formación de ampollas, formación de burbujas y estabilidad durante el almacenamiento, se reducen al mínimo. El espectro infrarrojo y las propiedades de las poliimidas de esta invención indican que son idénticas a las poliimidas preparadas con el procedimiento comercial actual, usando el mismo dianhídrido y la diamina que corresponde al diisocianato.

15

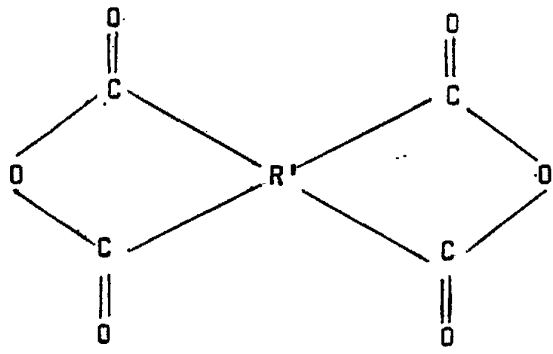
20

Los dianhídridos utilizados son dianhídridos de la fórmula general:

25



5

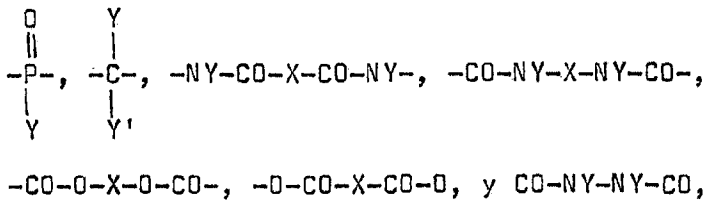


10

en la que R' es un radical tetravalente que consta por lo menos de dos átomos de carbono y puede ser un grupo aromático sustituido o no sustituido, un grupo alifático sustituido o no sustituido, un grupo cicloalifático sustituido o no sustituido, o un grupo heterocíclico sustituido o no sustituido que contiene por lo menos uno de los átomos N, O, o S, o grupos tales que están unidos directamente o por medio de uno de los radicales siguientes: alcoholeno, dioxialcoholeno, arileno, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-,

15

20



25

donde X es un radical alcoholeno, un radical dioxialcoholeno, o un radical arileno, divalentes, e Y e Y' son radicales alcoholo, radicales arilo, o radicales cicloali-



fáticos.

Aún cuando puedan usarse dianhídridos no aromáticos tales como dianhídrido del ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, dianhídrido del ácido etilen-tetracarboxílico, dianhídrido ciclopentano-tetracarboxílico, o 5 biciclo- $\overline{2,2,2}$ -octen-(7)-2,3,5,6-tetracarboxílico-2,3:5,6-dianhídrido, se prefieren dianhídridos aromáticos, ya que ellos producen poliimidas con resistencia al calor muy superior.

10 Los ejemplos de dianhídridos aromáticos adecuados incluyen:

dianhídrido piromelítico

dianhídrido 2,3,6,7-naftalen-tetracarboxílico

dianhídrido 3,3',4,4'-difenil-tetracarboxílico

15 dianhídrido 1,4,5,8-naftalen-tetracarboxílico

dianhídrido 1,2,5,6-naftalen-tetracarboxílico

dianhídrido bis(3,4-dicarboxifenil)-sulfona

dianhídrido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico

dianhídrido del éter bis(3,4-dicarboxifenilo)

20 dianhídrido del ácido ciclopentadienil-tetracarboxílico

dianhídrido del ácido 3,4,3',4'-benzofenona-tetracarboxílico

bis(3',4'-dicarboxifenil)2,5-oxadiazol-1,3,4-dianhídrido

bis(3',4'-dicarboxifenil-oxadiazol-1,3,4)parafenilen-dianhídrido

25

26. 

dianhídrido (3',4'-dicarboxifenil)-2-dicarboxi-5,6-benzimidazol

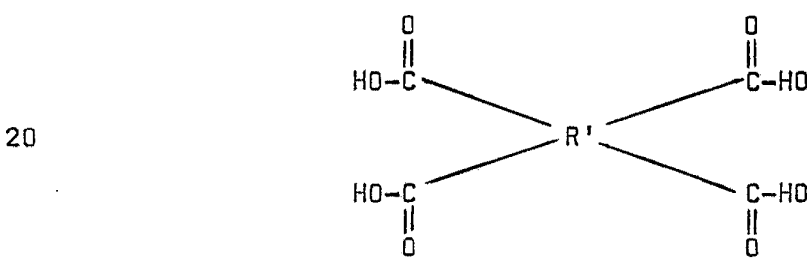
dianhídrido (3',4'-dicarboxifenil)-2-dicarboxi-5,6-benzoxazol

5 dianhídrido (3',4'-dicarboxifenil)-2-dicarboxi-5,6-benzotiazol

bis(3',4'-dicarboxifeniléter)-2,5-oxadiazol-1,3,4-dianhídrido

10 Los dianhídridos preferidos son el dianhídrido piromelítico y el dianhídrido benzofenono-tetracarboxílico, debido a que producen las poliimidas más tenaces y más resistentes al calor y las películas de poliimida más flexibles. Se consideran también mezclas de dianhídridos.

15 Los ácidos tetracarboxílicos utilizados incluyen ácidos tetracarboxílicos de fórmula general:



25 donde R' es como se ha definido anteriormente en esta Memoria. Pueden usarse ácidos tetracarboxílicos no aromáticos tales como ácido tetrahydrofuran-tetracarboxílico, o



ácido ciclopentano-tetracarboxílico, pero se prefieren ácidos aromáticos tetracarboxílicos, ya que ellos producen poliimidadas de resistencia al calor muy superior. Los ejemplos de ácidos aromáticos tetracarboxílicos aromáticos incluyen los ácidos tetracarboxílicos que corresponden a los dianhídridos aromáticos enumerados anteriormente en esta Memoria. Los ácidos tetracarboxílicos preferidos son el ácido piromelítico-tetracarboxílico y el ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico debido a que ellos producen las poliimidadas más tenaces y más resistentes al calor y las películas más flexibles. El ácido tetracarboxílico usado es preferiblemente el ácido tetracarboxílico que corresponde al dianhídrido usado ya que el ácido puede prepararse con facilidad añadiendo agua al dianhídrido. Se consideran asimismo mezclas de ácidos tetracarboxílicos.

El diisocianato es un compuesto aromático que posee dos grupos NCO. Solamente se usan compuestos aromáticos, ya que los alifáticos no producen poliimidadas de suficiente resistencia al calor. Los siguientes son ejemplos de diisocianatos adecuados:

- 4,4'-diisocianato-difenil-2,2-propano
- 4,4'-diisocianato-difenil-metano
- 4,4'-diisocianato-difenil-sulfuro
- 4,4'-diisocianato-difenil-sulfona



- éter 4,4'-diisocianato-difenílico  
4,4'-diisocianato-difenil-1,1-ciclohexano  
óxidos de metil- y de bis(meta-isocianato-fenil)-fosfina  
1,5-naftalen-diisocianato  
5 meta-fenilen-diisocianato  
toluilen-diisocianato  
4,4'-difenilen-dimetil-3,3'-diisocianato  
4,4'-difenilen-dimetoxi-3,3'-diisocianato  
meta-xililen-diisocianato  
10 para-xililen-diisocianato  
bis(para-fenilen-isocianato-oxadiazol-1,3,4)para-fenileno  
bis(para-fenilen-isocianato)oxadiazol-1,3,4  
bis(meta-fenilen-isocianato)-oxadiazol-1,3,4  
bis(meta-fenilen-isocianato)-4-fenil-triazol,1,2,4  
15 bis(4-parafenilen-isocianato-tiazol-2-il)metafenileno  
(2-fenilen)benzimidazol-5,4'-diisocianato  
(2-fenilen)benzoxazol-5,4'-diisocianato  
(2-fenilen)-benzotiazol-6,4'-diisocianato  
bis(2-fenilen-isocianato-benzimidazol-6-il)-2,5-oxadiazol-  
20 -1,3,4  
bis(para-fenilen-isocianato-2-benzimidazol-6-ilo)  
bis(para-fenilen-isocianato-2-benzoxazol-6-ilo)

El diisocianato preferido para producir una  
poliimida de máxima resistencia al calor es el éter  
25 p,p'-diisocianato-difenílico. El diisocianato preferido



para producir una poliimida de buena resistencia al calor, pero a un costo inferior es el p,p'-diisocianato-difenilmetano. Se consideran asimismo mezclas de diisocianatos.

5                   El disolvente es un disolvente para el dianhídrido, el ácido tetracarboxílico, el diisocianato y el precursor de poliimida que resulta. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilformamida. El disolvente preferido  
10 es la N-metil-pirrolidona y este compuesto es mucho menos tóxico que muchos de los otros disolventes. Asimismo, tiene un punto de ebullición alto, lo que quiere decir que se evapora lentamente durante el curado, lo que proporciona al polímero la oportunidad de que fluya hacia los huecos que deja y por consiguiente evita las am  
15 pollas y cráteres.

De este modo se prepara una composición del dianhídrido y el ácido tetracarboxílico en las proporciones comprendidas entre 50 y 70 moles por cien de dianhídrido, de 30 a 50 moles por cien de ácido tetracarboxílico,  
20 co, una cantidad estequiométrica del diisocianato aromático, y suficiente cantidad de disolvente para producir una solución que posee un contenido de sólidos de 12 a 25 por ciento. (Todos los tantos por ciento que se indican son tanto por ciento en peso, a menos que se indique  
25

26 JUN 1975

de otro modo). La proporción de dianhídrido con respecto al ácido tetracarboxílico es crítica, ya que si se usa menos dianhídrido, la poliimida se hace quebradiza y si se usa más se hace insoluble. El intervalo preferido, que produce poliimidadas que tienen las mejores propiedades, es el comprendido entre 60 y 70 moles por cien de dianhídrido y de 30 a 40 moles por cien de ácido tetracarboxílico. El contenido de sólidos preferido de la composición está comprendido entre 15 y 25 por ciento. Preferiblemente, puede incluirse hasta 1% de catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen sales de estaño tales como octoato estannoso y aminas terciarias tales como trietilamina y bencildimetilamina.

La composición puede ser preparada de muchos modos diferentes. Por ejemplo, el dianhídrido y el ácido tetracarboxílico pueden ser disueltos en el disolvente y después puede ser añadido el diisocianato. Sin embargo, tal método requiere la compra y almacenamiento del dianhídrido y del ácido tetracarboxílico, lo que es molesto y costoso. En el método preferido, que evita esta dificultad, el dianhídrido se disuelve en el disolvente y se añade suficiente agua para convertir la cantidad apropiada de dianhídrido en ácido tetracarboxílico, y entonces se añade el diisocianato. También se prefiere añadir el diisocianato en último lugar ya que la adición de di-

26 JUN 1975

isocianatos directamente a ciertos disolventes (por ejemplo dimetilacetamida) produce una solución de color rojo oscuro que no reacciona bien. También, el agua existente en el disolvente puede atacar y destruir el diisocianato. El diisocianato debe ser añadido lentamente ya que una adición rápida puede producir un gel.

Cuando se prepara la composición debe tenerse presente que un anhídrido que haya sido expuesto a la humedad, incluso aire húmedo, contendrá ya una cantidad de ácido tetracarboxílico y que tal cantidad debe ser descontada de la cantidad de ácido tetracarboxílico añadida o generada. Asimismo, se conocen diisocianatos que se trimerizan y forman un anillo de isocianurato que no reacciona, a medida que envejecen, lo cual debe ser tenido en cuenta también.

La composición se calienta a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C hasta que cesa sustancialmente el desprendimiento de dióxido de carbono, lo cual requiere típicamente unos 15 minutos. A menos de 30°C la reacción requiere un tiempo impracticablemente largo y a más de 70°C la reacción tiende a hacerse incontrolablemente violenta y se pierde demasiado disolvente. El intervalo preferido es el comprendido entre 40 y 70°C.

La composición se calienta después a una temperatura comprendida entre 30 y 100°C hasta que su viscosi



dad es Q a Z6 en la escala de viscosidades de Gardner-  
-Holdt, a un contenido de sólidos de 18 por ciento. Como  
es lógico, el contenido real de sólidos puede ser mayor  
o menor de 18 por ciento y puede resultar necesaria dilu-  
5 ción o evaporación en vacío para confirmar que la visco-  
sidad se encuentre en el intervalo apropiado a 18 por  
ciento de sólidos. Para las mejores propiedades de forma-  
ción de película y de recubrimiento, la composición se  
calienta preferiblemente a una temperatura comprendida  
10 entre 70° y 90°C hasta que su viscosidad es Z a Z6 en la  
escala de viscosidades de Gardner-Holdt a un contenido  
de sólidos de 18 por ciento. El precursor de poliimida  
ha sido formado ahora.

Para preparar una película, el contenido de só-  
15 lidos del precursor de poliimida se ajusta añadiendo o  
evaporando disolvente, si es necesario, para formar una  
solución de un 10 a un 20 por ciento. Para formar una pe-  
lícula el precursor de poliimida se esparce sobre un  
substrato, tal como una lámina de aluminio, y se cura a  
20 medida que la lámina atraviesa un horno. El precursor de  
poliimida puede ser usado como un esmalte de hilos metá-  
licos haciendo pasar un hilo metálico a través de él an-  
tes del curado. También puede ser recubierto con el pre-  
cursor de poliimidado papel o un tejido, para formar una  
25 capa de aislamiento. La capa o la película pueden ser cor

26 JUN 1976



tadas para utilizarlas como aislamiento eléctrico, o revestimientos de ranuras, por ejemplo.

5 El curado se lleva a cabo típicamente a una temperatura comprendida entre 100 y 325°C durante 1/4 a 2 horas y de preferencia, a 275 - 300°C durante 1/4 a 1/2 horas.

La invención será ilustrada ahora con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

10 En un recipiente de reacción se agitaron 6,54 g (0,03 M) de dianhídrido piromelítico, 5,08 gramos (0,02 M) de ácido piromelítico, y 75 gramos de dimetil acetamida. La mezcla se calentó a 50 - 60°C y se añadieron 5 gotas de bencildimetilamina. Después se añadieron 15 12,6 gramos, (0,05M) de éter p,p'-diisocianato-difenílico en 4 porciones en un período de 3 a 5 minutos, con agitación, a 50-60°C. La reacción comenzó muy rápidamente después de la primera adición, y se desprendieron cantidades grandes de dióxido de carbono. Cuando se hubo 20 añadido la totalidad del diisocianato, la mezcla se mantuvo a 50 - 60°C durante otros 10 a 15 minutos. El desprendimiento de dióxido de carbono disminuyó, y la temperatura se elevó a 80-90°C durante 10 ó 15 minutos, durante cuyo tiempo la viscosidad aumentó rápidamente. La viscosidad intrínseca del precursor de poliimida era 0,79 25



5 dl/g para una concentración de 0,5% en volumen a 25°C. La viscosidad Gardner-Holdt a 18% de sólidos era Z2. La solución se depositó en forma de capa sobre un substrato de aluminio y se calentó durante 20 minutos a 150°C para producir una película flexible. La película permanecía flexible aun cuando se calentara durante períodos prolongados a 325°C. Un análisis por espectrofotometría infrarroja de la poliimida, mostró que ésta era idéntica a una poliimida preparada a partir de dianhídrido piromelítico y éter 4,4'-diaminodifenílico.

#### 10 Ejemplo 2

10,9 gramos (0,05 M) de dianhídrido piromelítico se dispersaron en 75 gramos de dimetilacetamida seca. Luego se añadieron 0,72 gramos (0,04 M) de agua junto con cinco gotas de bencildimetilamina. Las sustancias reaccionantes se calentaron a 50°C y se disolvió la totalidad del dianhídrido piromelítico. Después se añadieron 12,6 gramos de éter p,p'-diisocianatodifenílico, como en el Ejemplo 1. El resto de la reacción se llevó a cabo conforme al Ejemplo 1 y las propiedades de la poliimida fueron las mismas.

#### 20 Ejemplo 3

Igual que el Ejemplo 1, con la excepción de que se usaron 12,5 gramos (0,05 M) de p,p'-diisocianato difenilmetano, en calidad de diisocianato. El precursor



de poliimida tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Z1.  
Se formó una buena película flexible.

Ejemplo 4

5 Se disolvieron 5,8 gramos (0,018 M) de dian  
hídrido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico en 45  
gramos de dimetilacetamida seca a 50-60°C. Después se  
añadieron a la solución 0,216 gramos (0,012 M) de agua  
y cinco gotas de bencildimetilamina y se agitó durante  
unos 5 minutos. Se añadieron en pequeñas porciones 7,56  
10 gramos (0,03 M) de éter p,p'-diisocianato-difenílico du  
rante un período de 15 minutos, mientras se mantenía la  
temperatura entre 50 y 60°C. El desprendimiento de dió-  
xido de carbono disminuyó gradualmente y la viscosidad  
de la mezcla de reacción aumentó rápidamente hasta una  
15 viscosidad Gardner-Holdt de Z3. A partir de esta solu-  
ción de precursor se prepararon películas mediante cura-  
do a 150°C durante 1/4 de hora. Las películas eran flexi-  
bles y podían doblarse.

Ejemplo 5

20 Se prepararon películas a partir del precursor  
de poliimida del Ejemplo 1 haciendo pasar el precursor  
de poliimida sobre una placa de vidrio usando una cuchi-  
lla de recubrimiento con una separación ajustable. La pé-  
lícula fue curada a 100°C durante 15 minutos, después a  
25 150°C durante 15 minutos y se separó de la placa. Se suje

26 JUN 1975



tó en un entramado metálico y se curó durante 10 minutos a 200°C y 10 minutos a 300°C. La película seca tenía un espesor de 0,025 a 0,038 mm. La película se ensayó y tenía las propiedades siguientes: resistencia a la tracción 770 kg/cm<sup>2</sup>, alargamiento 8,5 por ciento, duración del pliegue (0,025 mm) > 300.000 ciclos. Después de envejecer durante 88 horas a 325°C, la película todavía podía doblarse.

#### Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 1 usando 72 moles % de dianhídrido piromelítico, 28 moles % de ácido piromelítico y 100 moles % de éter p,p'-diisocianatodifenílico. La viscosidad Gardner-Holdt del precursor de poliimida fue Z1 y la viscosidad intrínseca era 0,79 dl/g para una concentración de 0,5% en volumen a 25°C. Se prepararon películas como en el Ejemplo 5. Las películas eran flexibles y tenían buenas propiedades.

#### Ejemplo 7

Usando el procedimiento del Ejemplo 1, se preparó un precursor de poliimida a partir de 60 moles % de dianhídrido piromelítico, 40 moles % de ácido piromelítico y 100 moles % de éter p,p'-diisocianatodifenílico. En este ejemplo, se añadió el isocianato de golpe al comienzo de la reacción. El precursor de poliimida tenía una viscosidad de Gardner-Holdt de Z y una viscosidad intrín





	<u>Moles % DAPM APM</u>	<u>% de CO<sub>2</sub> desprendido</u>	<u>Viscosidad intrínseca*</u>	<u>Viscosidad Gardner- Holdt</u>	<u>Propiedades de la película</u>
	0/100	64	---	< A	quebradiza
	20/80	75	0,17	< A	quebradiza
5	30/70	83			
	45/55	88	0,28	B	quebradiza
	50/50	90	0,37	I	quebradiza
	60/40	88	0,48		flexible
	70/30	89	---	gelificó	---
10	80/20	80	---	gelificó	---
	100/0	76	---	gelificó	---

\* medida para una concentración del 0,5% en volumen de precursor en dimetilacetamida a 25°C.

15 La tabla anterior muestra la interacción sinérgica entre DAPM y APM en el desprendimiento de dióxido de carbono, lo cual es una indicación de la extensión en que se ha formado el precursor de poliimida. La proporción molar en que se obtuvo el máximo desprendimiento de

20 dióxido de carbono no coincide totalmente con la proporción crítica requerida por esta invención debido al hecho de que el isocianato se añadió de golpe a la reacción en vez de en porciones pequeñas.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 24 de Mayo de



1973, bajo el número 363.771, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de preparación de un precursor de poliimida soluble y curable, que comprende (1) preparar una composición disolviendo un dianhidrido y un ácido tetracarboxílico en proporciones comprendidas entre 50 y 70 moles por ciento de dianhidrido y entre 30 y 50 moles por ciento de ácido tetracarboxílico en un disolvente, y  
20 añadiendo una cantidad estequiométrica de un diisocianato aromático, estando presente el disolvente para el dianhidrido, el ácido tetracarboxílico y el ingrediente de diisocia-  
25

22.4.76



nato en una cantidad suficiente para dar lugar a una solución que posee un contenido de sólidos de 12 a 25 por ciento; (2) calentar dicha composición a 30-70°C hasta que cesa sustancialmente el desprendimiento de dióxido de carbono; y (3) calentar dicha composición a 30-100°C hasta que su viscosidad es 2 a 26 en la escala de viscosidad de Gardner-Holdt, a 18 por ciento de sólidos.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que, en la etapa (2), la composición se calienta a 40-70°C hasta que cesa sustancialmente el desprendimiento de dióxido de carbono.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que, en la etapa (3), la composición se calienta a 70 - 90°C hasta que su viscosidad es 2 a 26 en la escala de viscosidad de Gardner-Holdt a 18 por ciento de sólidos.

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la composición se forma mezclando el dianhidrido con el disolvente, añadiendo agua para formar el ácido tetracarboxílico, y añadiendo después el diisocianato aromático.

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que después de la etapa (3), el precursor de poliimida curable se esparce sobre un substrato y se cura a una temperatura comprendida entre 100 y



325°C para formar una película.

5 6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que después de la etapa (3), el precursor de poliimida curable se aplica como recubrimiento sobre un hilo metálico y se cura a una temperatura comprendida entre 100 y 325°C aproximadamente para formar un esmalte para hilos metálicos.

10 7ª.- Un método según las reivindicaciones 5ª o 6ª, en el que la composición de precursor se cura a una temperatura comprendida entre 275 y 300°C.

15 8ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que, en la etapa (1), el dianhidrido se disuelve en el disolvente y se añade a la solución resultante agua suficiente para convertir una porción predeterminada del dianhidrido en la proporción requerida de ácido tetracarboxílico.

20 9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que, en la etapa (1), la proporción de dianhidrido a ácido tetracarboxílico es de 60 a 70 moles % de dianhidrido y de 30 a 40, moles % de ácido tetracarboxílico.

25 10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que, en la etapa (1), el dianhidrido y el ácido tetracarboxílico son aromáticos.

11ª.- Un método según la reivindicación

28



10ª, en el que el dianhidrido es dianhidrido piromelítico, dianhidrido 3,3', 4,4'-benzofenona tetracarboxílico o mezclas de los mismos, y el ácido tetracarboxílico es ácido piromelítico tetracarboxílico, ácido 3,3', 4,4'-benzofenona tetracarboxílico o mezclas de los mismos.

12ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que, en la etapa (1), el diisocianato aromático es éster p,p'-diisocianatodifenílico, o p,p'-diisocianatodifenilmetano.

13ª.- Un método de preparación de un precursor de poliimida soluble y curable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 ABR. 1976

P.A.

Fernando de Elzaburu

Por Poder.

22.4.76

EAS.-