

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 627 497

②① N° d'enregistrement national :

88 02328

⑤① Int Cl⁴ : C 08 G 73/14, 18/00; C 08 J 3/10; C 08 L 79/08 // D 01 F 6/74.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22 février 1988.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 25 août 1989.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC FIBRES. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Maurice Balme ; Pascal Barthélémy.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Renault, Rhône-Poulenc Fibres.

⑤④ Solutions de polyamides-imides et leur procédé d'obtention.

⑤⑦ La présente invention concerne des solutions filables et conformables de polyamides-imides ainsi que leur procédé de préparation.

Elles contiennent 5 à 30 % d'un polyamide-imide dans un mélange solvant comprenant 40-80 % en poids de γ butyrolactone et 20-60 % d'un solvant polaire aprotique. Elles sont obtenues par réaction dans le γ butyrolactone comme solvant de polycondensation, d'un diisocyanate, d'un anhydride acide aromatique, éventuellement d'un dicarboxy benzène sulfonate alcalin ou alcalino terreux et éventuellement d'un autre diacide aromatique, la concentration en polyamide-imide étant alors de 15 à 36 %, puis par dilution dans un solvant polaire à une température comprise entre 120 et 165 °C.

Les solutions ainsi obtenues sont limpides à température ambiante, stockables et possèdent une coloration améliorée.

La présente invention concerne des solutions de polyamides-imides directement filables et conformables dans un mélange solvant.

Elle concerne également un procédé pour l'obtention de solutions présentant une coloration améliorée.

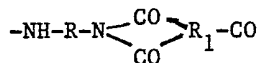
Il est déjà connu selon le FR 2079785 de préparer des solutions à base de polyamides-imides dans la N-méthylpyrrolidone, mais les solutions et les polymères ainsi obtenus présentent une coloration intense brune limitant les possibilités de coloration ultérieure des articles mis en forme à partir de ces solutions.

La présente invention a donc pour objet l'obtention des solutions de polyamides-imides de coloration bien moindre que celle observée avec la N-méthylpyrrolidone comme solvant unique.

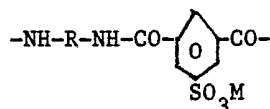
Plus particulièrement elle concerne des solutions limpides de polyamides-imides (PAI) directement filables et conformables contenant :

a) 5 à 30 % en poids d'un PAI comportant

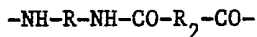
. des motifs de récurrence amide-imide (A) de formule :



. éventuellement des motifs de récurrence amide (B) de formule :



. éventuellement des motifs amide (C) de formule :



dans lesquels :

R = groupe organique divalent exempt de groupe éther.

R₁ = radical aromatique trivalent.

R₂ = radical aromatique divalent

M = métal alcalin ou alcalino terreux, dans

b) un mélange solvant comprenant :

- . 40 à 80 % en poids de γ butyrolactone (γ BL)
anhydre et exempte d'alcool butylique.
- . 20 à 60 % en poids d'un solvant polaire anhydre
aprotique de point d'ébullition élevé.

Elles possèdent de plus une coloration quantifiée par mesure de l'absorbance à une longueur d'onde λ 500 nm, d'une solution à 21 % de polymère diluée 10 fois sur un spectrophotomètre Shimadzu comprise entre 0,05 et 0,20, de préférence entre 0,08 et 0,17.

La présente invention concerne également un procédé pour l'obtention de solutions limpides directement filables et conformables à base de polyamides-imides, comprenant la réaction conduisant au polyamide-imide effectuée dans la γ butyrolactone anhydre et exempte d'alcool butylique comme solvant de polycondensation, la concentration en polymère avant dilution étant alors comprise entre 12 et 39 %, et la dilution ensuite effectuée à une température comprise entre 120 et 165°C dans un solvant aprotique polaire anhydre de haut point d'ébullition, la concentration finale dans le mélange solvant étant comprise entre 5 et 30 % en poids.

Les solutions selon la présente invention sont préparées par réaction dans de la γ butyrolactone exempte d'alcool butylique, entre :

- au moins un diisocyanate de formule OCN-R-NCO dans laquelle R est un groupe organique divalent exempt de groupe éther.
- un anhydride acide aromatique
- éventuellement un dicarboxy benzène 3,5 sulfonate alcalin ou alcalino terreux, en proportions telles que le rapport molaire, diisocyanate / ensemble des réactifs acides, soit sensiblement égal à 1,
- éventuellement un diacide aromatique

Parmi les diisocyanates utilisables on peut citer les diisocyanates aromatiques, les toluyldènes diisocyanates, de préférence symétriques tel que le diphénylméthane -4,4'-diisocyanate ou des diisocyanates aliphatiques tels que l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate, le bis-cyclohexyl diisocyanate.

IL est aussi possible d'utiliser plusieurs des diisocyanates cités ci-dessus. Mais on utilise préférentiellement le diphénylméthane 4,4' diisocyanate.

Par contre l'utilisation de diphényléther 4,4' diisocyanate est exclu de l'invention car le polyamide-imide correspondant précipite sans montée préalable de la viscosité de sorte que les solutions obtenues ne sont ni stockables, ni utilisables.

Comme anhydride acide aromatique on utilise de préférence l'anhydride trimellique.

Comme dicarboxy 3,5 benzène sulfonate de métal alcalin ou alcalino terreux on utilise de préférence le sulfonate de sodium ou de potassium.

Parmi les diacides aromatiques, les acides téréphtalique et isophtalique sont généralement utilisés quoique l'acide téréphtalique soit préféré.

Les différents composés acides ou anhydrides acides sont présents dans les proportions molaires suivantes :

- anhydride acide aromatique de 80 à 100 % par rapport à l'ensemble des réactifs acides, de préférence 85 à 95 %.
- diacide aromatique de 0 à 20 %, de préférence de 5 à 15 %.
- dicarboxy benzène sulfonate en proportion de 0 à 5 %, de préférence 1 à 3 % par rapport à l'ensemble des réactifs acides.

La réaction a lieu à température élevée, généralement comprise entre 170 et 200°C dans la γ butyrolactone pure (dont l'alcool butylique a été retiré par distillation) et anhydre.

A la fin de la réaction de polycondensation la concentration du polymère est comprise entre 12 et 39 % de préférence entre 15 à 36 % et l'on effectue une dilution avec un solvant polaire aprotique anhydre de sorte que la concentration finale en polyamide-imide soit comprise entre 5 et 30 %, de préférence 6 et 27 %.

La dilution est effectuée à une température comprise entre 120 et 165°C, de préférence entre 140 et 160°C.

En dessous de 125°C la solution reprécipite avant dilution par un solvant polaire.

Parmi les solvants de dilution on peut citer la N-méthyl -2 pyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, la tétraméthylurée.

La γ butyrolactone est présente dans la solution finale entre 40 et 80 % en poids, de préférence 50 à 80 % et le solvant de dilution à raison de 20 à 60 %, de préférence 20 à 50 %. Si ces proportions ne sont pas respectées des précipitations de polyamide-imide se produisent. La γ butyrolactone sert uniquement comme solvant de polycondensation alors que les solvants polaires sont uniquement utilisés pour la dilution et donc l'obtention des solutions pour que celles-ci présentent une coloration améliorée.

Si l'on inverse l'ordre d'introduction des solvants soit la polycondensation n'a pas lieu, soit des précipitations se produisent, soit encore la viscosité est insuffisante.

Les solutions ainsi obtenues sont limpides et présentent une coloration quantifiée par la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde λ de 500 nm d'une solution à 21 % de polymère dilué 10 fois sur un spectrophotomètre Shimadzu, comprise entre 0,05 et 0,2, de préférence entre 0,08 et 0,17.

La viscosité des solutions obtenues selon l'invention peut varier largement. Elle est mesurée sur une solution à 21 % de polymère sur un appareil de type EPPRECHT RHEOMAT 15 - Cuve D+E.

Avec certains co-solvants, comme le diméthylformamide ou le diméthylacétamide à taux d'extrait sec constant et pour des rapports solvant de polycondensation / solvant de dilution identiques, il est possible d'ajuster la viscosité des solutions dans une large gamme. A masse moléculaire identique on observe une diminution de la viscosité des solutions de filage, ce qui permettra de travailler avec des taux d'extrait sec plus élevés, favorisant ainsi la structuration des fils obtenus par filage.

En outre, la γ butyrolactone comme solvant de réaction présente un point d'ébullition élevé, ce qui permet de réaliser la polycondensation à des températures élevées pendant un temps court et d'obtenir des solutions stables et homogènes à température ambiante et dans le temps, c'est à dire qu'elles ne présentent ni précipitation ni évolution sensible de la viscosité.

Les solutions selon l'invention peuvent être obtenues en discontinu ou en continu au moyen de tout appareil approprié.

Les solutions selon l'invention sont conformables, en particulier filables par les procédés de filage humide ou à sec.

Dans les essais qui suivent les valeurs de $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ sont déterminés par chromatographie d'exclusion sur gel (GPC) dans la N-méthylpyrrolidone à 80°C et 0,1 mole/litre de bromure de lithium, les masses étant exprimées par rapport à un étalonnage polystyrène.

L'indice de polydispersité I correspond au rapport $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 -

-Réactifs :

- . solvant de réaction :
 γ butyrolactone (γ BL)
 distillée..... 490 g (d=1,13) 434 ml
- . anhydride trimellique (ANTM) 76,8 g (0,4 mole)
- . acide téréphtalique (AT) 13,28 g (0,08 mole)
- . dicarboxy-3,5 benzène
 sulfonate de sodium (AISNa) 5,36 g (0,02 mole)
- . diphénylméthane 4,4'
 diisocyanate (MDI) 125 g (0,5 mole)
- . solvant de dilution
 diméthylacétamide (DMAC)..... 192 g (d=0,94) 204 ml

Dans un réacteur agité, muni d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote, d'un bain d'huile thermostaté et d'une ampoule de coulée pour l'addition des solvants de dilution on introduit les monomères cités ci-dessus et le solvant de réaction dans les proportions indiquées. La température est élevée progressivement de la température ambiante à 198°C en 2 heures environ et on laisse revenir la masse réactionnelle à 170°C. La concentration est alors de 27 %.

Le solvant de dilution est coulé dans le réacteur pendant 8 minutes et la masse réactionnelle est refroidie progressivement pour être stockée. La concentration est alors de 21 %.

A température ambiante le polymère est soluble dans le mélange solvant.

Masses moléculaires du polymère $M_n = 38700$ - $M_w = 112000$ - $I = 2,9$

EXEMPLE 2 -

-Réactifs :

. solvant de réaction :

γ butyrolactone distillée..... 294 g (d=1,13)-260 ml
 . ANTM 46,08 g (0,24 mole)
 . AT 7,97 g (0,048 mole)
 . AISNa 3,22 g (0,012 mole)
 . MDI 75 g (0,3 mole)

. solvant de dilution

diméthylformamide 115,2 g(d=0,94)-123 ml

On opère de la même manière qu'à l'exemple 1 mais en utilisant le diméthylformamide comme solvant de dilution, coulé en 6 mn. A température ambiante le polymère est soluble dans le mélange solvant.

Masses moléculaires du polymère $M_n = 22440$ - $M_w = 53450$ - $I = 2,38$

Les caractéristiques de la solution sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 3 -

Réactifs :

. solvant de réaction

γ butyrolactone distillée 294 g(d=1,13)-260 ml
 . ANTM 46,08 g (0,24 mole)
 . AT 7,97 g (0,048 mole)
 . AISNa 3,22 g (0,012 mole)
 . MDI 75 g (0,3 mole)

. solvant de dilution

tétraméthylurée distillée (TMU)... 115,2 g(d=0,97)-119 ml

On opère de la manière indiquée à l'exemple 1 mais en utilisant la tétraméthylurée distillée comme solvant de dilution, qui est introduite en 10 mn. La solution obtenue est limpide à température ambiante. Les caractéristiques de la solution sont consignées dans le tableau 1 ci-dessous.

Masses moléculaires du polymère $M_n = 23160$ - $M_w = 52820$ - $I = 2,28$

EXEMPLE 4 --Réactifs :

. solvant de réaction

γ butyrolactone distillée 588 g(d=1,13)-520 ml

. ANTM 92,16 g (0,48 mole)

. AT 15,94 g (0,096 mole)

. AISNa 6,43 g (0,024 mole)

. MDI 150 g (0,6 mole)

. solvant de dilution

N-méthylpyrrolidone (NMP) 230,4g(d=1,03)-224 ml

On opère de la manière indiquée à l'exemple 1 mais en utilisant comme solvant de dilution la N-méthylpyrrolidone qui est coulée en 10 mn.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 25260$ - $\overline{M}_w = 62200$ - $I = 2,46$

Les caractéristiques de la solution sont consignées dans le tableau 1 ci-dessous.

EXEMPLE 5 - (témoin)

On prépare une solution de polyamide-imide à partir des mêmes monomères, en quantités identiques à celles décrites dans l'exemple 1 mais en utilisant comme solvant unique la N-méthylpyrrolidone, selon le procédé décrit dans le FR 2079785.

Masses moléculaires du polymère : $\overline{M}_n = 28700$ - $\overline{M}_w = 81700$ - $I = 2,8$

EXEMPLE 6 --Réactifs :

. solvant de réaction

γ butyrolactone (γ BL)

distillée 490 g(d=1,13)-434 ml

. ANTM 76,8 g (0,4 mole)

. AT 13,28g (0,08 mole)

. AISNa 5,36g (0,02 mole)

. diphenyléther 4,4'

diisocyanate (DIDE) 126 g (0,5 mole)

. solvant de dilution

diméthylacétamide (DMAC) 192 g(d=0,94)-204 ml

On utilise un réacteur identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

La température est élevée de la température ambiante à 198°C en 2 heures environ et est maintenue sous agitation pendant plus d'une heure.

On observe un début de précipitation après 135 mn de réaction sans montée en viscosité préalable.

Après 155 mn de réaction la masse réactionnelle est très épaisse. L'addition de la N-méthylpyrrolidone de dilution ne redissout pas le précipité de sorte qu'aucune solution filable ou conformable ne peut être obtenue, même après maintien du chauffage pendant 30 mn à 198°C.

L'utilisation de diphényl'éther 4,4' diisocyanate ne conduit pas à des solutions utilisables et est exclue de l'invention.

TABLEAU 1

Ex.	solvant réaction/ dilution	rapport pon- déral - %	coloration (λ)	viscosité : η (25°- 21%)
1	γ BL/DMAC	72 / 28	0,170	620
2	γ BL/DMF	"	0,095	560
3	γ BL/TMU	"	0,086	850
4	γ BL/NMP	"	0,143	764
5	γ NMP/NMP	"	0,505	800
6	γ BL/NMP	"	-	-

EXEMPLE 7 -

-Réactifs :

. solvant de réaction

γ butyrolactone 11,435 g

. anhydride trimellique (ANTM) 2,58 g(0,01344 mole)

. acide téréphtalique (AT) 0,445g(0,00268 mole)

. dicarboxy-3,5 benzène

sulfonate de sodium (AISNa) 0,1795g(0,00067 mole)

. diphénylméthane 4,4'

diisocyanate (MDI) 4,2 g (0,0168 mole)

. solvant de dilution

N-méthylpyrrolidone 11,435 g

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur on charge sous azote les réactifs monomères et le solvant de réaction. La masse moléculaire est agitée et plongée dans un bain d'huile thermostaté à 198°C. Elle met 10 mn pour atteindre les 198°C. On laisse la masse réactionnelle sous agitation pendant 2. H 15. On laisse la masse réactionnelle refroidir à 140°C et on ajoute alors le solvant de dilution. La solution est limpide à température ambiante.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 34210$ - $\overline{M}_w = 100260$ - $I = 2,93$
Les caractéristiques de la solution sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

EXEMPLE 8 -

On opère de la même manière qu'à l'exemple 7 avec les mêmes réactifs mais un rapport de 60/40 entre le solvant de réaction et le solvant de dilution, c'est-à-dire avec 13,72 g de γ BL et 9,15 g de NMP.

La solution obtenue est limpide et stable à température ambiante ; les caractéristiques sont consignées dans le tableau 2.
Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 32130$ - $\overline{M}_w = 90290$ - $I = 2,81$

EXEMPLE 9 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 avec les mêmes réactifs mais un rapport solvant de réaction/solvant de dilution 72/28, c'est-à-dire en utilisant 16,46 g de γ BL et 6,45 g de NMP.

La solution est limpide et stable à température ambiante, ses caractéristiques sont consignées dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 25300$ - $\overline{M}_w = 73370$ - $I = 2,90$

EXEMPLE 10 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 mais avec un rapport solvant de réaction/solvant de dilution 80/20 soit 18,296 g de γ BL et 4,574 g de NMP.

On obtient une solution limpide et stable à température ambiante dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 41000$ - $\overline{M}_w = 148860$ - $I = 3,63$

EXEMPLE 11 - (comparatif)

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 mais avec un rapport solvant de réaction/solvant de dilution 90/10 soit 20,583 g de γ BL distillée et 2,287 g de NMP.

La solution obtenue reprécipite à température ambiante de sorte qu'une telle solution n'est pas utilisable pour le filage, elle est donc exclue de l'invention.

EXEMPLE 12 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 mais avec le diméthylacétamide (DMAC) comme solvant de dilution et un rapport solvant de réaction/solvant de dilution 50/50, à raison de 11,435g de γ BL et 11,435 g de DMAC. Le DMAC est ajouté alors que la température de la masse réactionnelle est à 160°C.

La solution obtenue est stable à température ambiante, ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 33360$ - $\overline{M}_w = 97750$ - $I = 2,93$

EXEMPLE 13 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 12 mais avec un rapport γ BL/DMAC de 60/40, à raison de 13,72 g de γ BL et 9,15 g de DMAC.

La solution obtenue est stable à température ambiante, ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 37500$ - $\overline{M}_w = 107230$ - $I = 2,86$

EXEMPLE 14 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 12 mais avec un rapport γ BL/DMAC de 80/20 soit 18,296 g de γ BL et 4,574 g de DMAC.

La solution obtenue est stable à température ambiante, ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $\overline{M}_n = 43030$ - $\overline{M}_w = 161050$ - $I = 3,74$

EXEMPLE 15 - (comparatif)

On reprend l'exemple 12 mais avec un rapport γ BL/DMAC de 90/10 soit 20,583 g de γ BL et 2,287 g de DMAC.

On obtient une précipitation à température ambiante avec un tel rapport.

EXEMPLE 16 -

On reprend l'exemple 7 avec comme solvant de dilution la tétraméthylurée (TMU) avec un rapport γ BL/TMU de 72/28, soit 16,46 g de γ BL et 6,45 g de TMU.

La solution obtenue est limpide et stable à température ambiante, ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Masses moléculaires du polymère $M_n = 23160$ - $M_w = 61200$ - $I = 2,64$

EXEMPLE 17 -

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 avec comme solvant de dilution le diméthylformamide (DMF) et un rapport γ BL/DMF de 72/28 soit 16,46 g de γ BL et 6,45 g de DMF.

La solution obtenue est limpide et stable à température ambiante, ses caractéristiques sont données dans le tableau 2.

EXEMPLE 18 - (comparatif)

On opère de la manière indiquée à l'exemple 7 mais avec comme solvant de dilution la γ butyrolactone avec un rapport solvant de réaction/solvant de dilution 72/28.

La solution obtenue est inutilisable, elle reprécipite à température ambiante.

TABLEAU 2

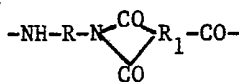
Exemples	solvant poly- condensation (S1)	solvant dilution (S2)	rapport pondéral S1 / S2	coloration	viscosité η à 25° (Pois) à (c)=21 % P/P	Observations
7	BL	NMP	50/50	0,130	340	Limpide à 20°C
8	BL	NMP	60/40	0,137	315	"
9	BL	NMP	72/28	0,143	636	"
10	BL	NMP	80/20	0,140	2834	"
11	BL	NMP	90/10	-	-	exemple comparatif - reprécipitation à 20°C
12	BL	DMAC	50/50	0,153	74	Limpide à 20°C
13	BL	DMAC	60/40	0,162	346	"
14	BL	DMAC	80/20	0,165	2141	"
15	BL	DMAC	90/10	-	-	exemple comparatif - reprécipitation à 20°C
16	BL	TMU	72/28	0,086	853	Limpide à 20°C
17	BL	DMF	72/28	0,095	507	"
18	BL	BL	72/28	-	-	exemple comparatif - reprécipitation à 20°C

262749.7

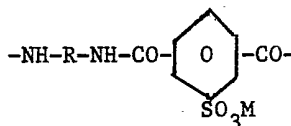
RE V E N D I C A T I O N S

1°- Solutions limpides directement filables et conformables caractérisées par le fait qu'elles contiennent :

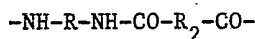
- a) 5 à 30 % en poids d'un polyamide-imide comportant
 . des unités de récurrence amide-imide (A) de
 formule :



- . des unités de récurrence amide (B) de
 formule :



- . des unités de récurrence amide (C) de
 formule :



dans lesquelles :

R = radical organique divalent exempt de
 groupe éther

R₁ = radical aromatique trivalent

R₂ = radical aromatique divalent

M = métal alcalin ou alcalino terreux,

les unités A représentant 80 à 100 % de l'ensemble des
 unités

les unités B	"	0 à 5 % "	"	"
les unités C	"	0 à 20 % "	"	"

b) dans un mélange solvant comprenant :

- . 40-80 % en poids de butyrolactone anhydre
 exempte d'alcool butylique
 . 20-60 % d'un solvant polaire aprotique
 anhydre de point d'ébullition élevé

2°- Solutions selon la revendication 1 caractérisées par le fait qu'elles possèdent une coloration quantifiée par la mesure de l'absorbance à même longueur d'onde de 500 nm d'une solution à 21% de polymère dilué 10 fois au moyen d'un spectrophotomètre Shimadzu, comprise entre 0,05 et 0,2.

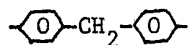
3°- Solutions selon la revendication 1° caractérisées par le fait que le mélange solvant comprend 50 à 80 % de γ -butyrolactone et 20 à 50 % d'un solvant polaire aprotique de point d'ébullition élevé.

4°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que la concentration en polyamide-imide dans le mélange est comprise entre 6 et 27 %.

5°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que le solvant polaire est la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide ou la tétraméthylurée.

6°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que dans les unités A,B,C, R est un radical aromatique ou aliphatique.

7°- Solutions filables selon les revendications 1° et 6° caractérisées par le fait que R est un radical de formule



8°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que les unités amides-imides A contiennent un radical R_1 de formule



9°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que les unités amides B contiennent un radical R_2 de formule



10°- Solutions filables selon la revendication 1° caractérisées par le fait que les unités amides B contiennent un groupe SO_3M dans lequel M est un métal alcalin.

11°- Procédé pour l'obtention de solutions directement filables et conformables à base de polyamides-imides caractérisé par le fait que :

- la polycondensation est effectuée entre au moins
 - a. un diisocyanate de formule -OCN-R-NCO- dans laquelle R est un groupe organique divalent exempt de groupe éther.
 - b. un anhydride acide aromatique
 - c. un dicarboxy-3,5 benzène sulfonate alcalin ou alcalino terreux
 - d. un diacide aromatique

en proportions telles que le rapport molaire $\frac{a}{b+c+d}$

soit sensiblement égal à 1 et que l'anhydride acide soit présent à raison de 80 à 100 moles %, le benzène sulfonate à raison de 0 à 5 %, l'acide aromatique à raison de 0 à 20 moles % par rapport à l'ensemble des réactifs acides, dans la butyrolactone anhydre exempte d'alcool butylique comme solvant de polycondensation, la concentration en polymère avant dilution étant comprise entre 12 et 39 %, puis

- la dilution est ensuite effectuée à une température comprise entre 120 et 165°C dans un solvant aprotique polaire de haut point d'ébullition de sorte que la concentration finale en polyamide-imide dans le mélange solvant soit comprise entre 5 et 30 % et que le rapport pondéral solvant de réaction/solvant de dilution soit compris entre 40/60 et 80/20.

12°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait que le rapport pondéral solvant de réaction/solvant de dilution est compris entre 50/50 et 80/20.

13°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait qu'avant dilution la concentration en polymère est comprise entre 15 et 36 %.

14°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait qu'après dilution la concentration du polymère est comprise entre 6 et 27 %.

15°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait que la dilution est effectuée à une température comprise entre 140 et 160°C.

16°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait que diisocyanate utilisé est un diisocyanate aromatique ou aliphatique.

17°- Procédé selon la revendication 11° et 16°, caractérisé par le fait que le diisocyanate utilisé est le diphénylméthane 4,4'-diisocyanate.

18°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait que l'anhydride acide aromatique est l'anhydride trimellique.

19°- Procédé selon la revendication 1° caractérisé par le fait que l'acide aromatique est l'acide téréphtalique.

20°- Procédé selon la revendication 11° caractérisé par le fait que le benzène sulfonate est le sel de sodium ou potassium.