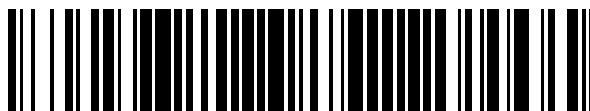


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 077**

51 Int. Cl.:
C08G 73/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04794314 .7**
96 Fecha de presentación: **06.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1678237**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Procedimiento para preparar poliimida y poliimida así preparada**

30 Prioridad:
10.10.2003 US 683226

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2012

73 Titular/es:
**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)
PLASTICSLAAN 1
4612 PX BERGEN OP ZOOM, NL**

72 Inventor/es:
**SILVI, NORBERTO;
GIAMMATTEI, MARK, HOWARD;
HOWSON, PAUL, EDWARD y
KHOURI, FARID, FOUAD**

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 390 077 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar poliimida y poliimida así preparada.

5 **Antecedentes de la invención**

Un procedimiento conocido para la preparación de poliimidias es la polimerización en solución. Este procedimiento incluye una primera etapa, en la que un compuesto diamina y un compuesto dianhídrido reaccionan en solución formando una poliimida parcialmente polimerizada, y una segunda etapa, en la que se completa la polimerización y se extrae el solvente. La segunda etapa típicamente requiere un tiempo de residencia del orden de horas, y también requiere una inversión de capital sustancial en forma de bombas de engranajes necesarios para transportar el polímero fundido, y los equipos de evaporación necesarios para extraer el solvente y cualquier agua formada como producto de las reacciones de polimerización e imidización. Este procedimiento permite proporciones cuidadosamente controladas de la diamina y el reactivo dianhídrido, aunque sus largos tiempos de residencia, altas temperaturas y exposición de la poliimida fundida al aire atmosférico con frecuencia resultan en la degradación de la poliimida y de sus propiedades físicas.

Otro procedimiento conocido para la preparación de poliimidias es la polimerización en fundido. La polimerización en fundido se lleva a cabo en una sola etapa de extrusión reactiva en la que los reactivos diamina y dianhídrido se alimentan a un extrusor, en donde reaccionan formando una poliimida. Este procedimiento es sustancialmente más rápido y de menor intensidad de capital que la polimerización en solución. También resulta útil para la preparación de poliimidias de alto peso molecular, así como de poliimidias que presentan temperaturas de transición vítrea elevadas. Sin embargo, no permite un control preciso de la estequiometría de los reactivos. En consecuencia, la poliimida producida no presenta una calidad consistente. Una desventaja adicional de las técnicas convencionales de polimerización en fundido es que las mezclas de reacción pasan por una denominada "etapa de cemento" al formarse el producto intermedio de ácido poliámico. Durante esta etapa de la reacción, la mezcla de reactivos resulta muy viscosa y resulta, de esta manera, difícil de procesar. Debido a estas desventajas, la polimerización en fundido no se pone en práctica comercialmente de manera generalizada.

Por lo tanto, resultaría ventajoso sintetizar poliimida mediante un procedimiento que proporcionase el control preciso de la estequiometría de los reactivos y las viscosidades soportables que ofrece la polimerización en solución, así como los sustanciales ahorros de tiempo y costes de equipo que ofrece la polimerización en fundido.

35 **Breve descripción de la invención**

Las desventajas anteriormente indicadas y otras se alivian mediante un procedimiento de preparación de una poliimida, que comprende: introducir en un extrusor una mezcla de oligómero que consiste de 20% a 95% en peso de un solvente y 5% a 80% en peso de un oligómero formado mediante la reacción de un compuesto dianhídrido constituido por dianhídrido de bisfenol A y un compuesto diamina constituido por meta-fenilendiamina, en el que el solvente se selecciona de entre el grupo constituido por solventes aromáticos halogenados, solventes alifáticos halogenados y mezclas de los mismos,

extraer el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación en el extrusor, y el amasado en estado fundido del oligómero, formando una poliimida.

Otras formas de realización, incluyendo una polieterimida preparada mediante el procedimiento, se describen en detalle a continuación.

50 **Breve descripción de los dibujos**

Haciendo referencia a los dibujos, en los que elementos similares se numeran con números similares en varias figuras:

la figura 1 es un diagrama simplificado de un sistema para la puesta en práctica del procedimiento; se utiliza una única salida de ventilación aguas abajo,

la figura 2 es un diagrama simplificado de otro sistema para la puesta en práctica del procedimiento; se utiliza una salida de ventilación aguas arriba y cinco salidas de ventilación aguas abajo; los componentes volátiles que salen del extrusor se condensan;

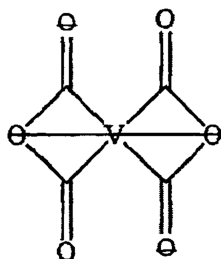
la figura 3 es un diagrama simplificado de otro sistema para la puesta en práctica del procedimiento; tres salidas de ventilación aguas arriba y la primera salida de ventilación agujas abajo en el sistema se mantienen a presión atmosférica o ligeramente subatmosférica y las cuatro salidas de ventilación posteriores restantes se mantienen a presión subatmosférica; dos de las salidas de ventilación aguas arriba se encuentran asociadas a alimentadores laterales; se realiza un seguimiento de la temperatura del fundido, la presión de la matriz y el esfuerzo de torsión del extrusor y se utilizan para ajustar el procedimiento utilizando las entradas de monómero en el tanque de oligómeros;

puede inyectarse opcionalmente un agente de desorción en la parte situada posteriormente al extrusor con el fin de facilitar la extracción del solvente.

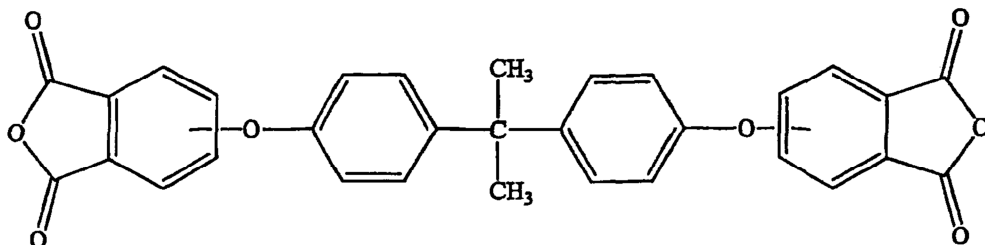
Descripción detallada de la invención

5 El procedimiento de preparación de una poliimida comprende introducir en un extrusor una mezcla de oligómero que consiste de 20% a 95% en peso de un solvente y 5% a 80% en peso de un oligómero formado mediante la reacción de un compuesto dianhídrido constituido por dianhídrido de bisfenol A y un compuesto diamina constituido por meta-
 10 fenilendiamina, en el que el solvente se selecciona de entre el grupo constituido por solventes aromáticos halogenados, solventes alifáticos halogenados y mezclas de los mismos, extraer el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación en el extrusor, y amasar en estado fundido el oligómero, formando una poliimida. Se ha descubierto que el presente procedimiento proporciona una combinación ventajosa y hasta el momento no obtenible de control preciso de la estequiometría de los reactivos y ahorros sustanciales de tiempo y
 15 costes de equipo.

El procedimiento comprende introducir en un extrusor una mezcla de oligómero que comprende un solvente y un oligómero formado mediante la reacción de un compuesto dianhídrido y un compuesto diamina.



20 El compuesto dianhídrido está constituido por dianhídrido de bisfenol A (BPADA), constituido por uno o más isómeros que presentan la estructura:



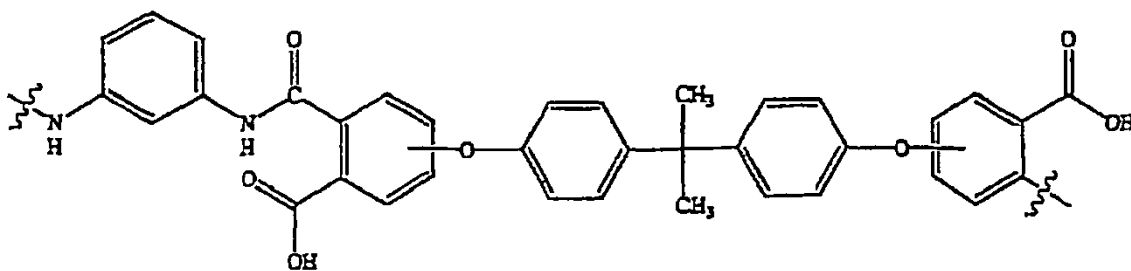
25 El compuesto diamina está constituido por meta-fenilendiamina (m-PD).

La reacción del compuesto diamina y el compuesto dianhídrido tiene lugar en un solvente. Entre los solventes adecuados se incluyen los solventes aromáticos halogenados, los solventes alifáticos halogenados y las mezclas de
 30 los mismos. Los solventes aromáticos halogenados se ilustran mediante orto-diclorobenceno (ODCB), clorobenceno y similares, y mezclas de los mismos. Los solventes alifáticos halogenados se ilustran mediante cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano y similares, y mezclas de los mismos. En una forma de realización, el solvente comprende un solvente aromático halogenado. En una forma de realización, el solvente comprende orto-diclorobenceno.

35 La reacción del compuesto diamina y el compuesto dianhídrido puede, opcionalmente, llevarse a cabo en presencia de un catalizador de imidización, que cataliza la conversión de la funcionalidad ácidoámico en funcionalidad imida ciclizada. Los catalizadores de imidización adecuados son conocidos en la técnica; entre ellos se incluyen las sales de ácidos organofosforados, particularmente fosfinatos tales como el fenilfosfinato sódico y aminas heterocíclicas, tales como 4-diaminopiridina. El fenilfosfinato sódico es actualmente preferente.

40 La reacción del compuesto dianhídrido con el compuesto diamina en el solvente genera una mezcla de oligómeros. En una forma de realización, la mezcla de oligómero es una solución de oligómeros, que se define en la presente memoria como comprendiendo menos de 0,1 por ciento en peso de sólidos.

45



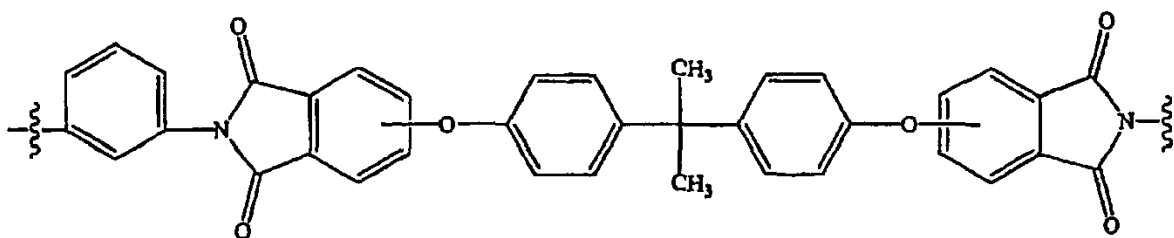
Dichas unidades pueden derivarse, por ejemplo, de la oligomerización de BPADA y m-PD en un solvente adecuado. En otra forma de realización, el oligómero se forma a partir de la cooligomerización de por lo menos tres monómeros seleccionados de entre dianhídrido de bisfenol A y meta-fenilendiamina.

El oligómero preferentemente puede presentar un peso molecular medio en peso de entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 40.000 unidades de masa atómica (AMU). Dentro de este intervalo, resulta más preferente un peso molecular medio en peso de por lo menos 10.000 AMU. También dentro de dicho intervalo resulta más preferente un peso molecular medio en peso de hasta 30.000 AMU.

La mezcla de oligómero puede comprender entre 5 y 80 por ciento en peso del oligómero. Dentro de este intervalo, el contenido de oligómeros preferentemente es de por lo menos aproximadamente 10 por ciento en peso, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 20 por ciento en peso, todavía más preferentemente de por lo menos aproximadamente 30 por ciento en peso. También dentro de dicho intervalo, el contenido en peso de oligómero es preferentemente de hasta aproximadamente 70 por ciento en peso, todavía más preferentemente de hasta aproximadamente 60 por ciento en peso.

La mezcla de oligómero puede comprender entre 20 y 95 por ciento en peso del solvente. Dentro de este intervalo, el contenido de solvente preferentemente es de por lo menos aproximadamente 30 por ciento en peso, todavía más preferentemente de por lo menos aproximadamente 40 por ciento en peso. También dentro de dicho intervalo, el contenido de solvente es preferentemente de hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, más preferentemente de hasta aproximadamente 80 por ciento en peso, todavía más preferentemente de hasta aproximadamente 70 por ciento en peso.

El procedimiento comprende el amasado en estado fundido de oligómero para formar una poliimida. El oligómero se prepara a partir de BPADA y m-PD, la poliimida es una polieterimida que comprende unidades repetitivas que presentan la estructura:



No existe ningún límite particular de peso molecular para la poliimida, excepto en que presenta un peso molecular más alto que el del oligómero. En una forma de realización, la poliimida comprende un número medio de unidades repetitivas de por lo menos dos, preferentemente por lo menos tres, más preferentemente por lo menos 4, todavía más preferentemente por lo menos cinco unidades repetitivas más que el número medio de unidades repetitivas en el oligómero.

En una forma de realización, la poliimida comprende un número medio de unidades repetitivas por lo menos 1,2, preferentemente por lo menos 1,3, más preferentemente por lo menos 1,4 y todavía más preferentemente por lo menos 1,5 veces superior al número medio de unidades repetitivas en el oligómero. De manera similar, en una forma de realización, la proporción entre el peso molecular medio en peso de poliimida y el peso molecular medio en peso del oligómero es de entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 10. Dentro de este intervalo, la proporción es de por lo menos aproximadamente 1,5, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 1,8. También dentro de este intervalo, la proporción es de hasta aproximadamente 8, más preferentemente de hasta aproximadamente 6, todavía más preferentemente de hasta aproximadamente 4.

En una forma de realización, la poliimida presenta un peso molecular medio en peso de entre más de 30.000 y aproximadamente 80.000 AMU. Dentro de este intervalo, el peso molecular medio en peso de la poliimida es

preferentemente de por lo menos aproximadamente 35.000 AMU, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 40.000 AMU. También dentro de este intervalo, el peso molecular medio en peso de la poliimida preferentemente es de hasta aproximadamente 70.000 AMU, más preferentemente de hasta aproximadamente 60.000 AMU. Una ventaja del procedimiento es que produce una poliimida que presenta una polidispersividad inferior a las de las poliimidias producidas mediante procedimientos de extrusión reactiva en los que el compuesto dianhídrido y el compuesto diamina se alimentan directamente en el extrusor. De esta manera, en una forma de realización, la poliimida presenta un índice de polidispersividad inferior a aproximadamente 4, preferentemente inferior a aproximadamente 3, más preferentemente inferior a aproximadamente 2,5. El índice de polidispersividad es la proporción entre el peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número. Otra ventaja del procedimiento es que puede producir poliimidias de peso molecular muy elevado, que no podrían obtenerse utilizando, por ejemplo, únicamente un procedimiento de polimerización en solución. Las características de peso molecular del oligómero y la poliimida pueden determinarse mediante procedimientos conocidos de la técnica, tales como, por ejemplo, la cromatografía de permeación en gel utilizando estándares apropiados.

Otra ventaja del procedimiento es que produce un extruido de poliimida con bajo contenido residual de solvente. Por ejemplo, la poliimida producida mediante el procedimiento puede comprender menos de 1.000, preferentemente menos e 500, más preferentemente menos de 250, todavía más preferentemente menos de 100, todavía más preferentemente menos de 50 partes por millón en peso de solvente residual. La extracción del solvente puede facilitarse, opcionalmente, mediante la adición de un agente de desorción al extrusor. El agente de desorción típicamente presentará un punto de ebullición atmosférico inferior a la temperatura o temperaturas operativas de barril del extrusor. Entre los agentes de eliminación adecuados se incluyen, por ejemplo, nitrógeno, agua, dióxido de carbono, incluyendo dióxido de carbono supercrítico, y aire. Debido a que algunas rutas de descomposición no deseadas del oligómero y la poliimida son oxidativas, resulta preferente que el gas de eliminación no presente oxígeno. Un agente de desorción actualmente preferente es el nitrógeno.

Otra ventaja del procedimiento es que produce una poliimida con bajas concentraciones de anhídrido residual y grupos terminales amina. Por ejemplo, la poliimida puede comprender menos de aproximadamente 1 por ciento molar, preferentemente menos de 0,5 por ciento molar, más preferentemente menos de 0,25 por ciento molar, todavía más preferentemente menos de 0,1 por ciento molar, de grupos terminales anhídrido no reaccionados, sobre una base de moles de poliimida. Un procedimiento para determinar los grupos terminales anhídrido se describe en los ejemplos prácticos, posteriormente.

En una forma de realización preferida, la mezcla de oligómero se supercalienta al introducirla en el extrusor. La mezcla de oligómero se supercalienta en el caso de que presente una temperatura superior al punto de ebullición del solvente a presión atmosférica. Típicamente, la temperatura de la mezcla de oligómero supercaliente es entre aproximadamente 2°C y aproximadamente 200°C superior al punto de ebullición del solvente a presión atmosférica. Dentro de este intervalo, resulta preferente una temperatura inferior o igual a una temperatura aproximadamente 150°C superior al punto de ebullición del solvente, siendo más preferente una temperatura inferior o igual a una temperatura aproximadamente 100°C superior al punto de ebullición del solvente. También resulta preferente dentro de dicho intervalo una temperatura superior o igual a una temperatura aproximadamente 10°C superior al punto de ebullición del solvente, siendo más preferente una temperatura superior o igual a una temperatura aproximadamente 50°C superior al punto de ebullición del solvente. En casos en los que se encuentran presentes múltiples solventes, la mezcla de oligómero se supercalienta con respecto a por lo menos uno de los componentes del solvente. En el caso de que la mezcla de polímero-solvente contenga cantidades significativas de tanto solventes de alto punto de ebullición como de bajo punto de ebullición, en ocasiones resulta ventajoso supercalentar la mezcla de oligómero con respecto a la totalidad de solventes presentes (es decir, a una temperatura superior al punto de ebullición a temperatura atmosférica del solvente de punto de ebullición más alto). El recalentamiento de la mezcla de oligómero puede conseguirse mediante calentamiento de la mezcla bajo presión. El recalentamiento de la mezcla de oligómero facilita la extracción del solvente debido a que una parte sustancial del solvente se evapora al entrar la mezcla en el extrusor.

Un gas condensable se considera supercaliente en el caso de que presente una temperatura superior a su punto de ebullición a su presión actual. Por lo tanto, un solvente es supercaliente en el caso de que presente un grado positivo de supercalor, en donde el grado de supercalor se define mediante la expresión $(P_1^V - P_1)$, que representa la diferencia entre la presión de equilibrio del solvente en la fase vapor (P_1^V) y la presión total en el espacio del extrusor en donde tiene lugar el proceso de desvolatilización (P_1). Tal como se ha indicado anteriormente, una forma de realización de recalentamiento de la mezcla de oligómero se produce en el caso de que la mezcla de oligómero presente una temperatura superior al punto de ebullición atmosférico de por lo menos uno de sus solventes constituyentes. Otra forma de realización de recalentamiento de la mezcla de oligómero en el caso de que la separación flash del solvente de la mezcla de oligómero se lleve a cabo mediante la aplicación de vacío a la mezcla caliente de manera que la presión circundante sea inferior a la presión de vapor del solvente en la mezcla. Este procedimiento también se describe en la presente memoria como recalentamiento, ya que el grado de supercalor ($P_{1V} - P_1$) es un valor positivo. En otras palabras, una mezcla de oligómero que se mantiene a una temperatura inferior al punto de ebullición del solvente a presión atmosférica puede encontrarse en un estado supercaliente con la condición de que la presión circundante sea inferior a la presión de vapor del solvente a la temperatura de la mezcla de oligómero.

- La temperatura de la mezcla de oligómero puede ajustarse por medios convencionales, tales como, por ejemplo, un intercambiador de calor. La mezcla de oligómero preferentemente se introduce en el extrusor mediante una entrada de alimentación en comunicación de líquidos con el extrusor. Las mezclas de oligómeros que comprenden menos de
- 5 aproximadamente 30 por ciento en peso de solvente pueden ser excesivamente viscosas para ser bombeadas por un intercambiador de calor, que es uno de los procedimientos preferentes para calentar la mezcla de oligómero. En estos casos resulta posible calentar la mezcla de oligómero por otros medios, por ejemplo calentando la mezcla de oligómero en un extrusor o en un mezclador helicoidal, o similar. La mezcla de oligómero puede calentarse en un
- 10 primer extrusor. La mezcla de oligómero caliente que sale del primer extrusor puede transferirse a través de una válvula de control de presión a un segundo extrusor desvolatilizante dotado según el procedimiento de por lo menos una salida de ventilación operada a presión subatmosférica, opcionalmente una o más salidas de ventilación operadas a aproximadamente la presión atmosférica y por lo menos un alimentador lateral dotado de por lo menos una salida de ventilación operada a presión atmosférica. En una forma de realización, la cara de la matriz del primer extrusor puede servir como la válvula de control de la presión, que regula el flujo de la mezcla de oligómero caliente
- 15 al segundo extrusor desvolatilizante. En esta forma de realización, la mezcla de oligómero caliente se introduce directamente desde la parte frontal de la matriz del primer extrusor a la zona de alimentación del segundo extrusor desvolatilizante. El primer extrusor puede ser cualquier extrusor de un husillo o extrusor de doble husillo capaz de calentar la mezcla de oligómero.
- 20 En el caso de que la mezcla de oligómero se caliente a una temperatura superior al punto de ebullición atmosférico del solvente (es decir, en el caso de que se encuentre presurizado), el sistema puede comprender una válvula de control de la presión posteriormente al intercambiador de calor, en el caso de que se utilice uno, o posteriormente al tanque de alimentación. La válvula de control de la presión preferentemente presenta una presión de apertura superior a la presión atmosférica. La presión de apertura de la válvula de control de presión puede configurarse
- 25 electrónica o manualmente y típicamente se mantiene a una presión comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1 libra por pulgada cuadrada (psi) (0,07 kgf/cm²) y aproximadamente 350 psi (25 kgf/cm²) por encima de la presión atmosférica. Dentro de este intervalo la presión de apertura preferentemente puede ser por lo menos aproximadamente 5 psi (0,35 kgf/cm²), más preferentemente de por lo menos aproximadamente 10 psi (0,7 kgf/cm²) superior a la presión atmosférica. También dentro de este intervalo la presión de apertura preferentemente puede ser de hasta aproximadamente 100 psi (7,0 kgf/cm²), más preferentemente de hasta aproximadamente 50 psi (3,5 kgf/cm²). La presión de retorno generada por la válvula de control de presión típicamente se controla incrementando o reduciendo el área de la sección transversal de la abertura de la válvula. Típicamente el grado con
- 30 que se encuentra abierta la válvula se expresa en porcentaje (%) de apertura, referido al área de sección transversal de la abertura de válvula que se utiliza respecto al área de sección transversal de la válvula en estado totalmente abierto. La válvula de control de presión evita la evaporación del solvente al calentarse a una temperatura superior a su punto de ebullición. Típicamente la válvula de control de presión se une (se conecta) directamente al extrusor y sirve como la entrada de alimentación del extrusor. Entre las válvulas de control de presión adecuadas se incluyen, por ejemplo, las comercializadas como válvula de control RESEARCH[®], fabricada por BadgerMeter, Inc.
- 35 En una forma de realización, la mezcla de oligómero se introduce por múltiples válvulas de control de la presión situadas sobre el extrusor y el alimentador lateral. El sistema puede comprender dos alimentadores laterales y dos válvulas de control de la presión, la primera de las válvulas de control de la presión se comunica directamente con la zona de alimentación del extrusor (es decir, se encuentra unida directamente al extrusor) y la segunda de las válvulas de control de la presión se encuentra unida a uno de los alimentadores laterales, comunicando la segunda de las válvulas de control de la presión con el extrusor mediante el alimentador lateral. Alternativamente, resulta posible disponer de un sistema en el que no exista ninguna válvula de control de la presión en comunicación directa con el extrusor, presentando por el contrario múltiples alimentadores laterales cada uno de los cuales está dotado de por lo menos una válvula de control de la presión.
- 40 El oligómero se convierte en poliimida mediante amasado en estado fundido. El amasado en estado fundido preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 280°C y aproximadamente 400°C. Dentro de este intervalo, la temperatura del fundido preferentemente es de por lo menos aproximadamente 300°C, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 320°C. También dentro de dicho intervalo, la temperatura preferentemente es de hasta aproximadamente 380°C, más preferentemente de hasta aproximadamente 360°C. La
- 45 temperatura típicamente se controla mediante la selección y mantenimiento de una temperatura separada para cada barril del extrusor. Las temperaturas de barril del extrusor habitualmente se fijan en una temperatura aproximadamente 120°C superior a la temperatura de transición vítrea del producto poliimida.
- 50 En general, a medida que se incrementa la tasa de alimentación de la mezcla de oligómero, debe realizarse un incremento correspondiente de la velocidad del husillo para ajustarse al material adicional que se alimenta al extrusor. Además, la velocidad del husillo contribuye al tiempo de residencia del material que se alimenta al extrusor, en la presente memoria una mezcla de oligómero-solvente. De esta manera, la velocidad del husillo y la tasa de alimentación típicamente son interdependientes. Resulta útil caracterizar esta relación entre la tasa de alimentación y la velocidad del husillo como una proporción. Típicamente el extrusor se hace funcionar de manera que
- 55 la proporción entre mezcla de oligómero introducida en el extrusor en kilogramos por hora (kg/h) y velocidad del husillo expresada en revoluciones por minuto (rpm) sea de entre 0,005 y 50, preferentemente de entre aproximadamente
- 60
- 65

0,01 y aproximadamente 0,5, dependiendo del diámetro del extrusor. Por ejemplo, la proporción de tasa de alimentación a velocidad del husillo en la que se introduce la mezcla de oligómero en el extrusor a razón de 400 kilogramos por hora en un extrusor operado a 400 rpm es de 1. Las tasas de alimentación máxima y mínima y las velocidades de husillo del extrusor están determinadas por, entre otros factores, el tamaño del extrusor, siendo la regla general que cuanto más grande es el extrusor, más altas son las tasas de alimentación máxima y mínima.

El extrusor puede comprender cualquier número de barriles, tipo de elementos de husillo, etc., con la condición de que se configure para proporcionar suficiente volumen para la evaporación flash del solvente así como la desvolatilización posterior del producto secundario remanente de solvente y agua. Entre los extrusores ejemplares se incluyen un extrusor de doble husillo contrarrotatorio, un extrusor de doble husillo corrotatorio, un extrusor de husillo único o un extrusor de husillo único oscilante. Un extrusor preferente es el extrusor de dos husillos corrotatorios intercalados (es decir, autolimpiante).

Un sistema para llevar a cabo el procedimiento además puede comprender, opcionalmente, uno o más sistemas de condensación para recoger el solvente extraído por el dispositivo o salidas de ventilación. Las salidas de ventilación pueden encontrarse conectadas a un distribuidor de extracción y recuperación de solvente que comprende líneas de extracción de vapor de solvente, un condensador y un recipiente receptor de solvente líquido. Puede utilizarse cualquier sistema de recolección de solvente conocido de la técnica para recuperar el solvente mediante las salidas de ventilación.

El solvente puede extraerse, opcionalmente, de la mezcla de oligómero antes de introducirlo en el extrusor. Esta extracción de solvente puede llevarse a cabo por medios convencionales en, por ejemplo, el recipiente de reacción utilizado para preparar la mezcla de oligómero. Al utilizar un tanque de alimentación de mezcla de oligómero separado del recipiente de reacción, la extracción del solvente puede llevarse a cabo desde el tanque de alimentación. Alternativamente, la extracción de solvente puede llevarse a cabo en un evaporador o aparato de destilación separado del recipiente de reacción o tanque de alimentación.

Una de las ventajas de la invención es que permite un control preciso de la estequiometría de la reacción. Esta estequiometría está controlada principalmente mediante las adiciones del compuesto dianhídrido, compuesto diamina y cualesquiera otros reactivos al inicio de la síntesis de oligómero. Sin embargo, puede analizarse la estequiometría de la mezcla de oligómero resultante y corregirse cualquier desequilibrio estequiométrico inesperado mediante la adición de compuesto dianhídrido, compuesto diamina u otros reactivos antes de la introducción de la mezcla de oligómero en el extrusor. Dicha corrección puede llevarse a cabo, por ejemplo, en el recipiente de reacción de oligómero, o en un tanque de alimentación de mezcla de oligómero separado.

En el caso de que la mezcla de oligómero sea una solución de oligómero, puede, opcionalmente, filtrarse antes de la introducción en el extrusor. Dicha filtración puede producirse antes y/o después del calentamiento a una temperatura superior al punto de ebullición del solvente. Un sistema de filtración preferente de la solución es uno que se encuentre en comunicación directa con el extrusor mediante una válvula de control de la presión conectado directamente al extrusor. Un sistema de filtración de solución altamente preferente es un filtro metálico en línea. Alternativamente, el extrusor puede comprender opcionalmente un sistema de filtración en estado fundido para filtrar el fundido de polímero en el extrusor. La filtración también puede llevarse a cabo en el fundido de poliimida. Entre los dispositivos de filtración adecuados para la solución de oligómero y el fundido de poliimida se incluyen, por ejemplo, los filtros de metal sinterizado de 13 micrómetros comercializados por PALL Corporation. Pueden encontrarse descripciones adicionales de procedimientos y equipos de filtración de fundido y de solución en las solicitudes de patente en trámite US nº de serie 10/648.647 y nº 10/648.604, ambas presentadas el 26 de agosto de 2003.

El procedimiento puede utilizarse opcionalmente para formar mezclas de polímero que comprenden la poliimida y otro polímero. De esta manera, el procedimiento puede comprender además la adición al extrusor, posteriormente a la introducción de la mezcla de oligómero, de un polímero, tal como un policarbonato, un poli(éter de arileno), un poliéster, una polisulfona, una polietercetona, una poliolefina, un polisiloxano, un compuesto poli(alquencil-aromático), un polímero cristalino líquido, o similares, o una mezcla de los mismos. Estos polímeros adicionales y los procedimientos para su preparación son conocidos de la técnica. El polímero adicional puede añadirse en forma de sólido. Alternativamente, el polímero adicional puede añadirse en forma de una mezcla de polímeros que comprende el polímero adicional y un solvente. En caso de encontrarse presente, el polímero adicional puede añadirse en una cantidad de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 95 por ciento en peso, basado en el total de poliimida y el polímero adicional.

El procedimiento puede, opcionalmente, utilizarse para añadir otros componentes a la poliimida. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender añadir al extrusor, posteriormente a la introducción de solución, un relleno o un aditivo. Entre los rellenos adecuados se incluyen, por ejemplo, rellenos conductores, rellenos no conductores, rellenos particulados, rellenos fibrosos, y similares, y mezclas de los mismos. En caso de encontrarse presente, el relleno puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, preferentemente de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 por ciento en peso. Entre los aditivos adecuados se incluyen, por ejemplo, colorantes, pigmentos, tintes, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, antioxidantes, estabilizadores frente al calor, agentes espumantes, agentes desmoldantes,

y similares, y mezclas de los mismos. En caso de encontrarse presente, el aditivo puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,0001 y aproximadamente 10 por ciento en peso, preferentemente de entre aproximadamente 0,0001 y aproximadamente 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En algunas situaciones, puede resultar deseable añadir más componentes que puedan añadirse convenientemente a un extrusor único, o para reducir el nivel residual de solvente hasta un nivel inferior al que puede alcanzarse con un extrusor único. En estas situaciones, el procedimiento puede, opcionalmente, comprender adicionalmente la introducción de poliimida en un segundo extrusor. De esta manera, el extrusor en el que se introduce en primer lugar la mezcla de oligómero puede acoplarse a un segundo extrusor, opcionalmente estando dotado el segundo extrusor de una o más salidas de ventilación subatmosférica o atmosférica para la eliminación del solvente residual. El segundo extrusor puede acoplarse estrechamente al extrusor inicial, evitando de esta manera cualesquier etapas intermedias de aislamiento y refundido. La utilización de un segundo extrusor de esta manera resulta especialmente beneficiosa durante la operación a tasas de rendimiento elevadas, en las que el tiempo de residencia de la poliimida en el extrusor inicial es insuficiente para conseguir el nivel bajo deseado de solvente residual. El segundo extrusor puede ser cualquier extrusor, tal como un extrusor de doble husillo contrarrotatorio, un extrusor de doble husillo corrotatorio, un extrusor de husillo único o un extrusor de husillo único oscilante. En el caso de que el segundo extrusor comprenda una pluralidad de salidas de ventilación, algunas salidas de ventilación pueden operarse a presión atmosférica mientras que otras se operan a presión subatmosférica.

Una forma de realización es un procedimiento para preparar una poliimida, que comprende: introducir en un extrusor una mezcla de oligómero tal como se ha definido anteriormente que comprende un oligómero y un solvente, en el que la mezcla de oligómero se ha recalentado; eliminar el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación aguas arriba al punto de introducción de la mezcla de oligómero y una salida de ventilación aguas abajo al punto de introducción de la mezcla de oligómero, y el amasado en estado fundido de oligómero, formando una polieterimida. La eliminación del solvente puede, opcionalmente, llevarse a cabo mediante la extracción del solvente mediante por lo menos dos salidas de ventilación posteriormente al punto de introducción de la solución. La salida de ventilación aguas arriba al punto de introducción de la mezcla de oligómero preferentemente se mantiene a una presión comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 760 milímetros de mercurio. Dentro de este intervalo, la presión de la salida de ventilación aguas arriba preferentemente puede ser de por lo menos aproximadamente 50 milímetros de mercurio. También dentro de dicho intervalo, la presión de la salida de ventilación aguas arriba preferentemente puede ser de hasta aproximadamente 750 milímetros de mercurio. La salida de ventilación aguas abajo al punto de introducción de la mezcla de oligómero preferentemente se mantiene a una presión de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 milímetros de mercurio. Dentro de este intervalo, la presión de la salida de ventilación aguas abajo preferentemente puede ser de por lo menos aproximadamente 25 milímetros de mercurio, más preferentemente de por lo menos aproximadamente 50 milímetros de mercurio. También dentro de este intervalo, la presión de la salida de ventilación aguas abajo preferentemente puede ser de hasta aproximadamente 300 milímetros de mercurio, más preferentemente de hasta aproximadamente 200 milímetros de mercurio. La salida de ventilación aguas arriba puede, opcionalmente, situarse en un alimentador lateral. La localización de la salida de ventilación aguas arriba en un alimentador lateral permite un volumen adicional y sirve para atrapar y devolver partículas de polímero arrastradas por los vapores de solvente emitidos. Generalmente se extraen entre aproximadamente 50 y aproximadamente 99 por ciento, preferentemente entre aproximadamente 90 y aproximadamente 99 por ciento del solvente presente en la mezcla de oligómero por el dispositivo o salidas de ventilación situadas anteriormente, y se extrae una parte sustancial del solvente remanente por el dispositivo o salidas de ventilación aguas abajo.

Una forma de realización es un procedimiento para preparar una polieterimida, que comprende: introducir en un extrusor una mezcla de oligómero tal como se ha definido anteriormente que comprende un oligómero y un solvente, en la que el oligómero se forma mediante la reacción de dianhídrido de bisfenol A y meta-fenilendiamina, en la que el solvente comprende orto-diclorobenceno y en la que la mezcla de oligómero ha sido recalentada; eliminar el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación aguas arriba al punto de introducción de la mezcla de oligómero, por lo menos una salida de ventilación situada todavía más aguas abajo de la introducción de la mezcla de oligómero y por lo menos una salida de ventilación situada todavía más aguas abajo de la introducción de la mezcla de salida de ventilación se mantiene a una presión comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 760 milímetros de mercurio, la salida de ventilación aguas abajo al punto de introducción de la mezcla de oligómero se mantiene a una presión de entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500 milímetros de mercurio, y la salida de ventilación situada todavía más abajo del punto de introducción de la mezcla de oligómero se mantiene a una presión de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 milímetros de mercurio, y el amasado en estado fundido de oligómero para formar una polieterimida que comprende menos de 500 partes por millón en peso de solvente residual.

El procedimiento puede incluir la síntesis de oligómero. De esta manera, el procedimiento de preparación de una poliimida comprende hacer reaccionar un compuesto dianhídrido que consiste de dianhídrido de bisfenol A y un compuesto diamina que consiste de meta-fenilendiamina en presencia de un solvente que se selecciona de entre el grupo constituido por solventes aromáticos halogenados, solventes alifáticos halogenados y mezclas de los mismos, para formar una mezcla de oligómero que comprende un oligómero y un solvente, introducir la mezcla de oligómero en un extrusor, extraer el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación en el extrusor, y

amasar en estado fundido el oligómero formando una poliimida. La síntesis de oligómero puede comprender, opcionalmente, extraer el agua formada como producto de la oligomerización y/o imidización.

5 La invención incluye además las poliimidadas preparadas mediante cualesquiera de los procedimientos anteriormente indicados. Las poliimidadas aisladas según los procedimientos descritos en la presente memoria pueden transformarse en artículos útiles directamente o pueden mezclarse con uno o más polímeros o aditivos de polímero adicionales y someterse a moldeo por inyección, moldeo por compresión, procedimientos de extrusión, procedimientos de moldeo en solución y técnicas similares, proporcionando artículos útiles. El moldeo por inyección frecuentemente es el procedimiento preferente para formar los artículos útiles.

10 Las figuras proporcionan ejemplos ilustrativos no limitativos de sistemas adecuados para la puesta en práctica del procedimiento. La figura 1 es un diagrama simplificado de un sistema de preparación de poliimida 10. El reactor 20 se carga mediante entradas que incluyen la adición de compuesto dianhídrido 510, la adición de compuesto diamina 520 y la adición de solvente 530. La reacción forma una mezcla de oligómero 540, que fluye al tanque contenedor de la mezcla de oligómero 50. Una bomba de engranajes 30 transfiere la mezcla de oligómero al extrusor 80. El extrusor presenta una única salida de ventilación 100, situada posteriormente al punto de adición de mezcla de oligómero. Los volátiles se bombean a una fuente de vacío 560 mediante un condensador 110. El extrusor utiliza elementos de mezcla y amasado en una zona de reacción 120 para convertir el oligómero en poliimida, que sale del extrusor en la matriz 130 en forma de extruido 600.

20 La figura 2 es un diagrama simplificado de otro sistema de preparación de poliimida 10. El reactor 20 se carga mediante entradas que incluyen la adición del compuesto dianhídrido 510, la adición del compuesto diamina 520 y la adición del solvente 530. La reacción forma una mezcla de oligómero 540, que preferentemente es una solución de oligómero. La mezcla de oligómero fluye al tanque contenedor 50 de mezcla de oligómero. Una bomba de engranajes 30 transfiere la mezcla de oligómero al extrusor 80. El extrusor utiliza elementos de mezcla y amasado en cuatro zonas de reacción 120, que se encuentran entre las salidas de ventilación. En otras secciones del extrusor se utilizan elementos de transporte. El extrusor representado presenta seis salidas de ventilación 100, una situada anteriormente y cinco posteriormente al punto de adición de mezcla de oligómero. Las primeras cuatro salidas de ventilación (contando de parte anterior a parte posterior) se combinan en el distribuidor de vacío 160 y se mantienen a una presión reducida (por ejemplo 25 a 100 mm de Hg) por una fuente de vacío moderado 580, tal como una bomba de vacío. Cualesquier volátiles condensables son extraídos por un condensador 110. La quinta y sexta salidas de ventilación se mantienen a una presión reducida (por ejemplo 25 a 50 mm de Hg) por una fuente de alto vacío 590, tal como una bomba de vacío. Cualesquier volátiles condensables son extraídos por una trampa fría 170. El extruido 600 se forma en la matriz 130.

35 La figura 3 es un diagrama simplificado de otro sistema de preparación de poliimida 10. El reactor 20 se carga mediante entradas que incluyen la adición del compuesto dianhídrido 510, la adición del compuesto diamina 520, la adición del solvente 530 y la adición del detenedor de cadena 535. La reacción forma una mezcla de oligómero 540, que preferentemente es una solución de oligómero. La mezcla de oligómero se bombea mediante la bomba de engranajes 30 y caudalímetro 40 al tanque contenedor 50 de mezcla de oligómero. En él, puede extraerse opcionalmente el solvente evaporado 550. La estequiometría puede, opcionalmente, ajustarse mediante entradas, incluyendo la adición de compuesto dianhídrido 510 y la adición de compuesto diamina 520. Otra bomba de engranajes 30 transfiere la mezcla de oligómero por un intercambiador de calor 60 para calentar la mezcla de oligómero hasta una temperatura superior al punto de ebullición atmosférico del solvente. En el caso de que la mezcla de oligómero sea una solución puede, opcionalmente, ser filtrada por una unidad de filtración de solución 70. La mezcla de oligómero entra en el extrusor 80 por la válvula de entrada 90. El extrusor utiliza elementos de mezcla y amasado en las zonas de reacción 120. En otras secciones del extrusor se utilizan elementos de transporte. El extrusor representado presenta ocho salidas de ventilación 100, tres situadas anteriormente y cinco posteriormente al punto de adición de mezcla de oligómero. Las primeras cuatro salidas de ventilación (contando de parte anterior a parte posterior) se mantienen a una presión sólo ligeramente inferior a la atmosférica (por ejemplo 500 a 760 mm de Hg) utilizando una fuente de vacío débil 570, y cualesquier volátiles condensables son extraídos por un condensador 110. La quinta y sexta salidas de ventilación se mantienen a una presión moderada (por ejemplo 250 a 500 mm de Hg) utilizando una fuente de vacío moderado 580 y cualesquier volátiles condensables son extraídos por un condensador 110. La séptima y octava salidas de ventilación se mantienen a una presión reducida (por ejemplo 25 a 100 mm de Hg) utilizando una fuente de alto vacío 590 y cualesquier volátiles condensables son eliminados por un condensador 110. Para un alto vacío mantenido utilizando una bomba de vacío resulta preferente que el condensador sea una trampa fría. El extruido 600 se forma en la matriz 130. La temperatura y presión del fundido pueden, opcionalmente, monitorizarse en la matriz. Se facilita el mantenimiento de niveles bajos de solvente residual en el extruido 600 mediante la inyección de agente de desorción 610, realizada por una fuente de agente de desorción 140 y una bomba 150.

Todos los intervalos dados a conocer en la presente memoria incluyen los extremos y estos son combinables entre sí.

Ejemplo preparativo 1 (no comprendido dentro del alcance de la presente invención)

El presente ejemplo describe la preparación de una mezcla de oligómero. La mezcla de reacción consistía en 14.000 gramos de dianhídrido de bisfenol A (BPADA), 2.940,98 gramos de meta-fenilendiamina (mPD), 177,1 gramos de anhídrido ftálico (PA) y 30.109 gramos de orto-diclorobenceno (o-DCB). Se cargó un reactor de vidrio de 50 galones con o-DCB, BPADA y PA, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. A continuación, la mezcla se calentó a 160°C bajo nitrógeno y se añadió mPD fundido en incrementos a la mezcla de reacción durante un periodo de aproximadamente 24 minutos. A medida que se formaba agua en el reactor, la temperatura de la mezcla de reacción se redujo desde aproximadamente 157,1°C al inicio de la adición de mPD hasta aproximadamente 146,8°C al final de la misma. Las muestras de mezcla en solución extraídas del reactor en diferentes tiempos mostraron que el peso molecular del oligómero (M_w/M_n /PDI) era de 18.966/8.767/2,163 tras 30 minutos de reacción y de 25.013/11.197/2,234 tras aproximadamente 45 minutos desde el momento en que se había añadido completamente el mPD al reactor. Esta solución, que contenía los oligómeros y presentaba un peso molecular medio en peso de aproximadamente 25.000 AMU, se introdujo en un tanque bajo calentamiento sin agitación y se utilizó como alimentación para el extrusor reactivo, para la polimerización y desvolatilización.

Ejemplos 1 a 5 (no comprendidos dentro del alcance de la presente invención)

La solución de oligómero del Ejemplo preparativo 1, que contenía aproximadamente 35 por ciento en peso de oligómero en o-DCB se alimentó continuamente a un extrusor desde un tanque bajo calentamiento manteniendo a una temperatura de entre 165°C y 170°C. El sistema de extrusor era similar al descrito para la figura 2, anteriormente. El extrusor era un extrusor del tipo de dos husillos corrotatorios intercalados de 25 milímetros de diámetro e incluía 14 barriles (proporción de longitud total a diámetro del extrusor, L/D, de 56) y seis salidas de ventilación para la eliminación de los componentes volátiles. Se añadió la solución de oligómero al extrusor en el barril número 4. Se extrajo el solvente o-DCB del proceso por salidas de ventilación de vacío situadas en los barriles números 1 (salida de ventilación posterior) y 5, 7, 9, 11 y 13 (salidas de ventilación anteriores). Todas las salidas de ventilación del extrusor se operaron a un nivel relativamente elevado de vacío correspondiente a una presión de aproximadamente 25 milímetros de mercurio. La salida de ventilación 2, en el barril 5, no presentaba vacuómetro. Los husillos del extrusor se diseñaron para proporcionar tiempos de residencia relativamente prolongados para la reacción y una renovación intensa del área superficial para un equilibrio de desvolatilización flash/trazas eficiente. El extrusor se operó a aproximadamente 5 kilogramos/hora de polímero, velocidad de husillo de 250 rpm, 80% a 90% de esfuerzo de torsión máximo (el esfuerzo de torsión máximo típicamente es de aproximadamente 100 newtonmetro) y una temperatura del fundido de aproximadamente 385°C. No se produjeron problemas de procesamiento (fractura del filamento, taponamiento de salidas de ventilación, etc.) con la polimerización y la desvolatilización de la solución de oligómero por el extrusor reactivo. Se observó cierto incremento del peso molecular del polímero en la solución en el interior del tanque de alimentación durante las aproximadamente dos horas que tardó en completarse el experimento, desde un peso molecular medio en peso de aproximadamente 25.000 AMU al inicio del experimento hasta aproximadamente 39.000 AMU al final del mismo. No se añadieron estabilizadores a la solución de oligómero alimentado al extrusor.

La poliimida producida mediante dicho procedimiento mostraba un peso molecular medio en peso de entre aproximadamente 52.500 y 54.500, con una polidispersividad de entre aproximadamente 2,5 y 2,6. Estas propiedades de peso molecular eran similares a las de la polieterimida comercializada por General Electric Company como ULTEM[®] 1000. La poliimida también mostraba propiedades reológicas indistinguibles de las de ULTEM[®] 1000. Se extrajeron cinco extruidos en diversos tiempos, correspondientes a variaciones modestas de las temperaturas de barril durante las dos horas de extrusión. Se realizó un seguimiento de las temperaturas de barril en ocho zonas; se llevó a cabo una novena medición de la temperatura en la cara de la matriz. Ver la Tabla 1.

Se determinaron los niveles de orto-diclorobenceno (o-DCB) residual mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 del modo siguiente. Se introdujo una muestra medida con precisión de aproximadamente 0,25 gramos de pellets de poliimida en un vial de 20 mililitros. Al vial se añadieron cinco mililitros de una solución de 4 mililitros de bromobenceno en 4 litros de diclorometano de grado HPLC. Se tapó el vial y se agitó hasta la disolución de todos los sólidos. Se transfirió una porción de la solución resultante a un vial de muestras de cromatógrafo de gases y se selló. La muestra se analizó mediante cromatografía de gases utilizando la detección de ionización de llama. Se cuantificó el orto-diclorobenceno mediante comparación del área del pico de la muestra de o-DCB con las áreas de los picos de soluciones estándares de o-DCB analizadas previamente. Cada uno de los cinco extruidos presentaba una concentración de o-DCB inferior a las 10 partes por millón en peso, que es el límite de detección de peso del ensayo.

Los extruidos presentaban valores del índice de amarillez (YI) de la solución de entre 13 y 14 medidos según ASTM E313; valores de YI de los moldeados de entre 80 y 84 medidos según ASTM D6290 y presentaban una riqueza en aminas de entre 0,3 y 0,4 por ciento molar respecto a la estequiometría diana de cantidades equimolares de dianhídrido y diamina. La temperatura de transición vítrea (T_g) de la poliimida era de 219,5°C.

Se proporcionan los resultados en la Tabla 1. Muestran que las poliimidadas presentaba pesos moleculares elevados, bajas polidispersividades e índices de amarillez aceptables.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Presión en la salida de ventilación 1 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 3 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 4 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 5 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 6 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	13,9	13,9	13,9	13,9	11,9
Esfuerzo de torsión (% del máximo)	78	84	90	90	90
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	387	383	379	385	387
Velocidad del husillo (rpm)	249	250	249	249	249
Presión en la matriz (kilopascales)	1413	1586	1655	1607	1586
Temperatura zona 1 (°C)	324	333	334	335	335
Temperatura zona 2 (°C)	351	350	349	349	350
Temperatura zona 3 (°C)	298	302	303	304	308
Temperatura zona 4 (°C)	351	350	350	350	350
Temperatura zona 5 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 7 (°C)	355	349	350	350	350
Temperatura zona 8 (°C)	349	345	340	350	350
Temperatura de la cara de la matriz (°C)	349	342	340	350	350
Temperatura del tanque de solución de oligómero (°C)	165	167	167	168	170
M _w (AMU)	52501	53206	53275	54295	54665
M _n (AMU)	20486	20637	20595	20836	21720
PDI	2,563	2,578	2,587'	2,606	2,517
Grupo terminales anhídrido (% molar)	0,034	0,065	0,062	0,041	0,006
Grupos terminales amina (% molar)	0,466	0,403	0,388	0,369	0,306
o-DCB residual (ppm)	5	8	9	9	5
YI solución	13,0	13,2	13,3	13,7	14,2
YI moldeado	80,4	81,0	81,0	82,3	84,0

5 Ejemplo preparativo 2 (no comprendido dentro del alcance de la presente invención)

La mezcla reactiva consistía en 14.050 gramos de BPADA, 2.941 gramos de mPD, 177,1 gramos de PA y 30,1 kilogramos de o-DCB. La cantidad de BPADA era 50 gramos superior que la presente en el Ejemplo preparativo 1 para compensar para el producto rico en aminas de ese ejemplo. Se cargó un reactor de vidrio de 50 galones con o-DCB, BPADA y PA y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. A continuación, se calentó la mezcla a 160°C bajo nitrógeno y se añadió mPD fundido en incrementos a la mezcla reactiva durante un periodo de aproximadamente 36 minutos. A medida que se iniciaba la formación de agua en el reactor, la temperatura de la mezcla reactiva se redujo de aproximadamente 155,2°C al inicio de la adición de mPD hasta aproximadamente 152,5°C al final. Las muestras extraídas de mezcla en solución del reactor en diferentes tiempos mostraron que el peso molecular del oligómero (M_w/M_n/PDI) era de 25.873/11.060/2,339 tras 15 minutos de reacción y de 28.544/12.225/2,335 tras aproximadamente 45 minutos, ambos obtenidos del tiempo en el que se había añadido por completo el mPD al reactor. Esta solución que contenía oligómeros que presentaba un peso molecular medio en peso de aproximadamente 28.500 se introdujo en un tanque bajo calentamiento sin agitación y se utilizó como alimentación al extrusor reactivo, para la polimerización y desvolatilización. Al demostrarse que la muestra extraída a los 15 minutos del reactor presentaba la estequiometría objetivo (0,127% molar de dianhídrido y 0,127% molar de amina), no se realizó ninguna corrección en la solución de reacción al dejarla reaccionar durante 30 minutos adicionales (sin agitación) antes de introducirla en el tanque de alimentación del extrusor.

Ejemplos 6 a 13 (no comprendidos dentro del alcance de la presente invención)

Se alimentó continuamente una solución del Ejemplo preparativo 2, que contenía aproximadamente 35 por ciento en peso de oligómero en o-DCB, a un extrusor de un tanque bajo calentamiento mantenido a una temperatura de entre 140°C y 150°C. El extrusor era un extrusor del tipo de dos husillos corrotatorios intercalados de 25 milímetros de diámetro, e incluía 14 barriles (L/D=56) y seis salidas de ventilación para la eliminación de componentes volátiles. Se añadió la solución de oligómero al extrusor en el barril número 4. Se extrajo el solvente o-DCB del procedimiento por salidas de ventilación de vacío situadas en los barriles números 1 (salida de ventilación posterior) y 5, 7, 9, 11 y 13 (salidas de ventilación posteriores). Todas las salidas de ventilación del extrusor se operaron a un nivel relativamente alto de vacío (correspondiente a una presión absoluta de aproximadamente 25 a 50 milímetros de mercurio). Las salidas de ventilación 2 (en el barril 5) y 6 (en el barril 13) no presentaban manómetro. Los husillos del extrusor se diseñaron para proporcionar un tiempo de residencia relativamente prolongado para la reacción y una renovación intensa del área superficial para un equilibrio de desvolatilización flash/trazas eficiente. El extrusor se operó a aproximadamente 5 kilogramos/hora de polímero, 250 rpm de velocidad de husillo, 80% a 90% del esfuerzo de torsión máximo y aproximadamente 385°C de temperatura del fundido. No se produjeron problemas de procesamiento (fractura de filamento, taponamiento de salidas de ventilación, etc.) durante la polimerización y desvolatilización de la solución de oligómero por el extrusor reactivo.

Se observó cierto incremento del peso molecular en la solución de oligómero en el interior del tanque de alimentación durante las aproximadamente 2,5 horas que tardó en completarse el experimento, desde un peso molecular medio en peso de aproximadamente 28.500 AMU al inicio del experimento hasta aproximadamente 47.000 AMU al final del mismo. El calentador conectado al tanque de alimentación se desactivó durante el experimento en un intento para evitar que continuase la reacción en el tanque contenedor. No se añadieron estabilizadores a la solución de oligómero añadida al extrusor.

Se analizaron las composiciones de polímero producto para la concentración de grupos terminales amina y anhídrido residuales mediante FTIR sobre películas preparadas a partir de los polímeros producto en una prensa de Carver. Se midió el espectro de absorción de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) y las intensidades de las bandas de absorción de IR para los grupos funcionales amina y anhídrido se compararon con la intensidad de una banda de absorción seleccionada del espectro de la muestra como banda de absorción de referencia. A continuación, los valores resultantes se compararon con un conjunto de valores de calibración obtenidos de una serie de películas preparadas a partir de estándares del polímero producto que contenían cantidades conocidas de grupo funcionales amina y anhídrido y se analizaron utilizando un procedimiento FTIR idéntico para producir una medida cuantitativa de la concentración de grupos terminales amina y anhídrido en la composición de polímero producto. Las concentraciones de grupos terminales se expresan en porcentaje molar respecto a los moles de poliimida.

Las condiciones de extrusión y los resultados analíticos para ocho extruidos se resumen en la Tabla 2. La poliimida producida mediante este procedimiento mostró un peso molecular medio en peso de entre aproximadamente 52.200 y 54.900, con una polidispersividad de entre aproximadamente 2,6 y 2,8. Estas propiedades del peso molecular son similares a las de la polieterimida comercializada por General Electric Company como ULTEM® 1000. La poliimida también mostraba propiedades reológicas indistinguibles de las de ULTEM® 1000. Los ocho extruidos analizados presentaban niveles de o-DCB residuales inferior o iguales a 6 ppm, y valores de YI de solución de entre aproximadamente 14 y 17 y eran ligeramente (0,02 a 0,08 por ciento molar) ricos en dianhídrido.

Tabla 2

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Presión en la salida de ventilación 1 (mm Hg)	25	50	50	50	50
Presión en la salida de ventilación 3 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 4 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 5 (mm Hg)	25	25	25	25	25
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	11,9	13,9	13,9	13,9	13,9
Esfuerzo de torsión (%)	77	81	83	84	86
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	387	385	385	385	386
Velocidad del husillo (rpm)	252	250	250	250	250
Presión en la matriz (kilopascales)	TLTM*	TLTM*	138	965	1020
Temperatura zona 1 (°C)	307	312	315	316	317
Temperatura zona 2 (°C)	348	349	350	350	350
Temperatura zona 3 (°C)	297	285	285	283	283

ES 2 390 077 T3

Temperatura zona 4 (°C)	348	350	350	350	350
Temperatura zona 5 (°C)	351	350	350	350	350
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 7 (°C)	359	350	350	350	350
Temperatura zona 8 (°C)	352	350	350	350	350
Temperatura de la cara de la matriz (°C)	340	340	340	340	340
Temperatura del tanque de solución de oligómero (°C)	145	152	--	146	142
Tiempo transcurrido en la medición en el tanque de alimentación (minutos)	10	30	50	70	100
M _w (AMU)	53861	52862	52740	52233	52399
M _n (AMU)	19319	20657	19181	19683	19861
PDI	2,788	2,559	2,750	2,654	2,638
Grupo terminales anhídrido (% molar)	0,168	0,193	0,203	0,200	0,209
Grupos terminales amina (% molar)	0,151	0,165	0,166	0,0154	0,142
Anhídrido - Amina (% molar)	0,017	0,028	0,037	0,046	0,067
o-DCB residual (ppm)	--	<5	<5	<5	5
YI solución	--	13,6	13,8	13,9	13,9

*EBOM=excesivamente bajo para obtener una medición

Tabla 2 (continuación)

	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Presión en la salida de ventilación 1 (mm Hg)	50	50	50
Presión en la salida de ventilación 3 (mm Hg)	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 4 (mm Hg)	25	25	25
Presión en la salida de ventilación 5 (mm Hg)	25	25	25
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	13,9	11,9	11,9
Esfuerzo de torsión (%)	87	82	86
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	386	410	375
Velocidad del husillo (rpm)	250	401	178
Presión en la matriz (kilopascales)	1041	421	421
Temperatura zona 1 (°C)	316	318	318
Temperatura zona 2 (°C)	350	351	351
Temperatura zona 3 (°C)	282	286	286
Temperatura zona 4 (°C)	350	353	347
Temperatura zona 5 (°C)	350	352	349
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	348
Temperatura zona 7 (°C)	350	355	348
Temperatura zona 8 (°C)	350	353	345
Temperatura de la cara de la matriz (°C)	340	340	339
Temperatura del tanque de solución de oligómero (°C)	138	135	134
Tiempo transcurrido en la medición en el tanque de alimentación (minutos)	130	--	--
M _w (AMU)	52972	54902	53688
M _n (AMU)	19998	20747	20410
PDI	2,249	2,646	2,630
Grupo terminales anhídrido (% molar)	0,191	0,137	0,172
Grupos terminales amina (% molar)	0,125	0,054	0,104
Anhídrido - Amina (% molar)	0,066	0,083	0,068
o-DCB residual (ppm)	5	<5	6
YI solución	13,7	16,7	15,4

Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo un experimento a escala de laboratorio utilizando materiales de partida similares a los utilizados en el Ejemplo preparativo 1, aunque en lugar de detenerse en una solución de oligómero, la reacción se continuó hasta completarse la polimerización e imidización. La mezcla reactiva consistía de 75 gramos de BPADA, 15,76 gramos de mPD, 0,95 gramos de PA y 99,76 mililitros de o-DCB. Se cargó un reactor de vidrio de 250 ml con o-DCB, BPADA, mPD y PA, y la mezcla se calentó a 165°C durante aproximadamente una hora, seguido de la extracción del total de agua de imidización mediante codestilación con o-DCB. A continuación, se incrementó la temperatura del baño de aceite de calentamiento para permitir el reflujo del o-DCB al punto de ebullición y la mezcla de reacción se agitó durante 11 horas. Se recogieron muestras del reactor en los tiempos de reacción de 30, 50 y 75 minutos, y a las 2, 3, 4, 5, 6, 8 y 11 horas. El análisis del peso molecular de estas muestras se resume en la Tabla 3. Los resultados muestran que resultan necesarios tiempos de reacción relativamente prolongados (hasta 11 horas) para hacer reaccionar una mezcla de BPADA, mPD y PA en una solución con orto-diclorobenceno para obtener una polieterimida que presente un peso molecular similar al de ULTEM® 1000. Tal como ilustran los ejemplos prácticos, anteriormente, se obtuvo un polímero de propiedades similares utilizando el procedimiento de la presente invención mediante la prerreacción de BPADA, mPD y PA en orto-diclorobenceno durante aproximadamente 45 minutos en un reactor por lotes, obteniendo oligómeros de peso molecular intermedio, y después procesando esta mezcla en un extrusor reactivo diseñado para la reacción y desvolatilización para incrementar el peso molecular del polímero hasta el nivel final y separar el polímero del solvente en el que se encontraba disuelto. El tiempo de residencia de la mezcla de oligómero en el extrusor de desvolatilización era inferior a aproximadamente 2 minutos. El tiempo total requerido para el procedimiento de la presente invención para producir una polieterimida de elevado peso molecular que presentaba únicamente trazas de solvente residual era, por lo tanto, sustancialmente más corto que el necesario para el procedimiento convencional.

Aunque sin pretender vincularse a ninguna hipótesis particular, se cree que la mejor eficiencia de la combinación de reactor-extrusor para producir polieterimidadas de elevado peso molecular en comparación con el procedimiento que utiliza un reactor por lotes pero sin extrusor, podría explicarse en términos de la capacidad del extrusor reactivo de generar un área superficial interfacial para la reacción y desvolatilización. El giro de los husillos en el interior del extrusor contribuye a reunir los reactivos para que se produzca la reacción química, eliminando el agua producida por la reacción de condensación, de manera que puede progresar el equilibrio y finalmente eliminar las cantidades relativamente elevadas de solvente contenidas en la solución de reacción mediante la combinación de calor, vacío y renovación de área superficial. También cabe indicar que las polidispersividades de los polímeros polieterimida producidos por el procedimiento totalmente por procedimientos y el procedimiento de combinación reactor-extrusor de la presente invención son muy similares, lo que sugiere que el tiempo de residencia proporcionado por el procedimiento de la presente invención para preparar polieterimidadas podría resultar adecuado para preparar polieterimidadas de la misma estructura molecular que el procedimiento comercial actual. A este respecto, puede afirmarse que el procedimiento de la presente invención combina las ventajas de los procedimientos tradicionales de polimerización en solución y polimerización del fundido mediante la prerreacción de los monómeros en una etapa por lotes para garantizar un mejor control de la estequiometría del sistema de reacción y, a continuación, tras la formación de oligómeros de la polidispersividad correcta, el extrusor proporciona el ambiente apropiado para finalizar la reacción de polimerización, separando simultáneamente el polímero del solvente en una única etapa de procesamiento con tiempos de residencia relativamente cortos.

Tabla 3

	Ej. comp. 1A	Ej. comp. 1B	Ej. comp. 1C	Ej. comp. 1D	Ej. comp. 1E
Tiempo de reacción (horas)	0,50	0,83	1,25	2	3
M _w (AMU)	15206	23777	28083	34527	39361
M _n (AMU)	7190	10875	12509	15066	16418
PDI	2,115	2,186	2,245	2,292	2,397

Tabla 3 (continuación)

	Ej. comp. 1F	Ej. comp. 1G	Ej. comp. 1H	Ej. comp. 1I	Ej. comp. 1J
Tiempo de reacción (horas)	4	5	6	8	11
M _w (AMU)	42944	45518	47832	50409	52879
M _n (AMU)	7751	18711	19398	19735	21710
PDI	2,419	2,433	2,466	2,554	2,436

Ejemplo preparativo 3 (no comprendido dentro del alcance de la presente invención)

Mediante la utilización de un procedimiento similar al descrito para los ejemplos preparativos anteriores, se preparó una solución 35 por ciento en peso de oligómero mediante la reacción de 14.075 gramos de BPADA, 2.954,91 gramos de mPD y 197,45 gramos de PA en 30,1 kilogramos de o-DCB. Los oligómeros presentaban un peso molecular medio en peso de aproximadamente 32.000 AMU. Se añadió un estabilizador de fósforo, obtenido de Ciba

Geigy como IRGAFOS® 168 a la solución de oligómero a razón de 2.200 partes en peso por oligómero de un millón de peso.

Ejemplos 14 a 19 (no comprendidos dentro del alcance de la presente invención)

5 La solución de oligómero del Ejemplo preparativo 3 se alimentó continuamente a un extrusor de un tanque de alimentación bajo calentamiento. El extrusor era un extrusor corrotatorio intercalado de 25 milímetros de diámetro con diez barriles (longitud/diámetro=40) y una placa de matriz con dos orificios. El extrusor presentaba dos salidas de ventilación situadas anteriormente (no en el barril 1 y uno situado en un alimentador lateral conectado al barril 2) y cuatro salidas de ventilación posteriormente (en los barriles 4, 5, 7 y 9) del punto de alimentación de oligómero, que se encontraba en el límite posterior del barril 2. Las salidas de ventilación en los barriles 1, 2 y 4 se mantuvieron a una presión ligeramente inferior a la atmosférica (aproximadamente 735 milímetros de mercurio). Las salidas de ventilación en los barriles 5, 7 y 9 se mantuvieron a presiones muy inferiores (ver los valores en la Tabla 4). Los volátiles de todas las salidas de ventilación se condensaron utilizando condensadores de casco y tubos. Todos los barriles del extrusor se configuraron a una temperatura de 350°C; se proporcionan las temperaturas medidas de los barriles en la Tabla 4 como función de la muestra. Antes de introducir la solución de oligómero, se purgó el extrusor con aproximadamente 39 kilogramos de una solución al 30 por ciento en peso de polieterimida ULTEM® 1010 en o-DCB, que se pasó continuamente por el extrusor durante más de una hora. La solución de oligómero se calentó a una temperatura superior al punto de ebullición del o-DCB mediante un intercambiador de calor en línea entre el tanque de solución de oligómero y la válvula de alimentación de oligómero en el extrusor. Se instaló un filtro de metal sinterizado de 13 micrómetros, obtenida de PALL, en la línea de alimentación de solución de oligómero en posición anterior al extrusor para eliminar los contaminantes particulados. El procedimiento de aislamiento de extrusión funcionó bien durante la totalidad del experimento de tres horas sin ninguna intervención del operador o mantenimiento de las salidas de ventilación. Se recogieron y analizaron seis extruidos. Cada uno de ellos presentaba una apariencia transparente con una superficie brillante, al igual que la polieterimida comercial ULTEM®. Se determinaron las concentraciones de los grupos terminales anhídrido y amina tal como se ha indicado anteriormente. En la Tabla 4 se resumen las condiciones y resultados de la extrusión. Las comparaciones entre el peso molecular medio en peso de oligómero contenido en las soluciones de alimentación y los extruidos correspondientes indican incrementos por factores de entre aproximadamente 1,25 y aproximadamente 1,55. Los resultados también muestran que las muestras extruidas contenían niveles aceptablemente reducidos de solvente residual, de entre 273 y 458 ppm, incluso en el caso de que el extrusor presentase una proporción de longitud a diámetro relativamente baja, de 40. Las concentraciones residuales de o-DCB eran todas inferiores a 500 ppm. Inesperadamente los valores del índice de amarillez en solución eran similares a los de las resinas ULTEM comerciales preparadas mediante un procedimiento mucho más intensivo en cuanto a tiempo y capital. Las concentraciones relativamente elevadas de grupos terminales amina y anhídrido residuales en la poliimida final sugieren que la reacción no se había completado en el extrusor, posiblemente debido al tiempo de residencia más corto en el extrusor de diez barriles comparado con el extrusor de catorce barriles. Lo anterior también se refleja en los pesos moleculares medios en peso de dichos extruidos, los cuales eran inferiores a los pesos moleculares teóricos esperados, de entre aproximadamente 52.000 y 54.000. Sin embargo, las placas moldeadas preparadas a partir de las resinas de los presentes ejemplos mostraban buenas propiedades bajo condiciones Dynatup (procedimiento de caída de dardo) (52,5 pies-libra=71,2 julios de energía, 100% de ductilidad a 100°C, comparado con un control comercial (54,4 pies-libra=73,8 julios de energía, 100% dúctil).

Tabla 4

	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Presión en la salida de ventilación 4 (mmHg)	201	125	150	150	150	125
Presión en la salida de ventilación 5 (mmHg)	201	125	150	150	150	125
Presión en la salida de ventilación 6 (mmHg)	201	125	150	150	150	125
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	20,9	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Esfuerzo de torsión (%)	43	42	44	45	45	45
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	369	380	381	380	380	381
Velocidad del husillo (rpm)	349	350	350	350	350	350
Temperatura zona 1 (°C)	357	351	350	350	350	350
Temperatura zona 2 (°C)	350	339	338	337	336	336
Temperatura zona 3 (°C)	351	350	350	350	350	350
Temperatura zona 4 (°C)	343	350	350	350	350	350
Temperatura zona 5 (°C)	348	351	350	350	350	350
Temperatura zona 6 (°C)	345	350	351	349	349	350
Temperatura zona 7 (°C)	350	355	350	351	352	351

Temperatura en la cara de la matriz (°C)	340	341	341	337	341	341
Temperatura de la solución de oligómero en el tanque de alimentación (°C)	149	151	151	152	152	132
Temperatura de la solución de oligómero antes del intercambiador de calor (°C)	164	165	165	165	165	165
Temperatura de la solución de oligómero después del intercambiador de calor (°C)	277	278	268	266	268	263
Presión de descarga de la válvula de alimentación (kilopascales)	483	586	965	862	724	758
o-DCB residual (ppm)	273	285	398	328	399	458
YI solución	13,8	11,9	11,2	11,1	10,9	11,2
Grupos terminales amina (% molar)	0,310	0,519	0,401	0,554	0,588	0,593
Grupos terminales anhídrido (% molar)	0,525	0,754	0,653	0,689	0,781	0,752
M _w de solución de alimentación (AMU)	30168	33154	34871	35744	36316	35690
M _n de solución de alimentación (AMU)	14294	15439	15679	16150	15700	16106
PDI de solución de alimentación	2,111	2,147	2,224	2,213	2,313	2,216
M _w de extruido (AMU)	46661	43471	45076	45026	44648	44440
M _n de extruido (AMU)	19825	18713	19334	19175	19036	18957
PDI de extruido	2,354	2,323	2,331	2,348	2,345	2,344

Ejemplo preparativo 4 (no comprendido dentro del alcance de la presente invención)

- 5 Mediante la utilización de un procedimiento similar al descrito para los ejemplos preparativos anteriores, se preparó una solución de oligómero 35 por ciento en peso mediante la reacción de 16.890 gramos de BPADA, 3.546,8 gramos de mPD y 236,9 gramos de PA en 36,5 kilogramos de o-DCB.

Ejemplos 20 a 29 (no comprendidos dentro del alcance de la presente invención)

- 10 La solución de oligómero del Ejemplo preparativo 4 se alimentó continuamente a un extrusor desde un tanque de alimentación aislado no sometido a calentamiento. El extrusor era un extrusor de dos husillos corrotatorios intercalados de 25 milímetros de diámetro con catorce barriles (L/D=56) y una placa de matriz con dos orificios. El extrusor presenta dos salidas de ventilación situadas anteriormente (inmediatamente antes de los barriles 1 y 4) y cuatro salidas de ventilación posteriormente (en los barriles 7, 9, 11 y 13) del punto de alimentación de oligómero,
- 15 que se encontraba en el límite anterior del barril 5. Las salidas de ventilación en los barriles 1, 4, 7 y 9 se mantuvieron a una presión de aproximadamente 25 a 50 milímetros de mercurio utilizando el sistema de vacío de red. Las salidas de ventilación en los barriles 11 y 13 se mantuvieron a una presión de aproximadamente 25 milímetros de mercurio utilizando una bomba de vacío. Los volátiles de las salidas de ventilación 1, 4, 7 y 9 se condensaron con un condensador de casco y tubos. Las salidas de ventilación de las salidas de ventilación 11 y 13 se condensaron en una trampa fría. El extrusor presentaba elementos de transporte bajo el punto de alimentación y todas las salidas de ventilación y bloques de amasado en las zonas de reacción entre salida de ventilación. La solución de oligómero se alimentó utilizando una bomba de engranajes de desplazamiento positivo. La solución de oligómero para los Ejemplos 20 a 22 no contenía estabilizador añadido; la solución de oligómero para los Ejemplos 23 a 29 contenía 2.200 ppm de IRGAFOS® 168. Todos los barriles del extrusor se configuraron a una temperatura de 350°C; las temperaturas de barril medidas se proporcionan en la Tabla 4 como función de la muestra. Antes de la introducción de la solución de oligómero, se purgó el extrusor con polietereimida ULTEM® 1000. La solución de oligómero se dispensó desde un tanque aislado sin calentamiento. Se recogieron diez extruidos y se analizaron. Los resultados, en la Tabla 5, muestran que el procedimiento de extrusión incrementó el peso molecular medio en peso en factores de entre aproximadamente 1,1 y aproximadamente 1,9. Los resultados también muestran que la distribución final de pesos moleculares de la poliimida es notablemente insensible a la distribución de pesos moleculares de la solución de alimentación. Los niveles residuales de o-DCB eran extremadamente bajos. La resina extruida aparentemente era ligeramente más oscura que las resinas comerciales. Los niveles muy reducidos de grupos terminales amina sugieren que la reacción de polimerización prácticamente se había completado, posiblemente debido al tiempo de residencia más prolongado del extrusor de catorce barriles en comparación con el del extrusor de diez barriles utilizado en los Ejemplos 14 a 19. La resina se formuló para que fuese ligeramente rica en anhídridos, para una estabilidad térmica incrementada.
- 30
- 35

Tabla 5

	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
Esfuerzo de torsión (%)	70	72	73	72	72
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	390	389	390	390	389
Velocidad del husillo (rpm)	300	300	300	300	300
Presión en la matriz (kilopascales)	131	545	696	627	765
Temperatura zona 1 (°C)	335	338	338	338	339
Temperatura zona 2 (°C)	349	350	350	349	350
Temperatura zona 3 (°C)	320	321	321	320	320
Temperatura zona 4 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 5 (°C)	351	350	350	351	350
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 7 (°C)	351	350	350	351	350
Temperatura zona 8 (°C)	351	350	350	350	350
Temperatura en la cara de la matriz (°C)	340	340	340	340	340
o-DCB residual (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
YI solución	14,3	14,1	13,8	14,1	12,9
Grupos terminales amina (% molar)	0,014	0	0	0	0,026
Grupos terminales anhídrido (% molar)	0,428	0,424	0,448	0,503	0,561
M _w de solución de alimentación (AMU)	26896	--	43098	41263	--
M _n de solución de alimentación (AMU)	13071	--	17833	18246	--
PDI de solución de alimentación	2,058	--	2,417	2,261	--
M _w de extruido (AMU)	51075	51336	51310	50917	50567
M _n de extruido (AMU)	21048	21124	21135	21041	20921
PDI de extruido	2,427	2,430	2,428	2,420	2,417

Tabla 5 (continuación)

5

	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	13,9	13,9	13,9	16,9	19,9
Esfuerzo de torsión (%)	73	74	73	76	76
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	389	390	402	401	400
Velocidad del husillo (rpm)	300	300	400	400	400
Presión en la matriz (kilopascales)	841	862	869	848	848
Temperatura zona 1 (°C)	340	341	342	342	342
Temperatura zona 2 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 3 (°C)	321	321	322	321	319
Temperatura zona 4 (°C)	350	350	351	348	344
Temperatura zona 5 (°C)	350	350	351	350	350
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	350	350	350
Temperatura zona 7 (°C)	350	350	352	351	351
Temperatura zona 8 (°C)	350	350	352	351	350
Temperatura en la cara de la matriz (°C)	340	340	340	340	340
o-DCB residual (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5
YI solución	13,4	13,4	14,1	13,7	12,9
Grupos terminales amina (% molar)	0,017	0,019	0	0,009	0,028
Grupos terminales anhídrido (% molar)	0,552	0,558	0,529	0,546	0,576
M _w de solución de alimentación (AMU)	-	-	-	-	46484
M _n de solución de alimentación (AMU)	-	-	-	-	19983
PDI de solución de alimentación	-	-	-	-	2,326
M _w de extruido (AMU)	50563	50525	50859	50420	50123
M _n de extruido (AMU)	20915	20802	20947	20822	20696
PDI de extruido	2,418	2,429	2,428	2,422	2,422

Ejemplo preparativo 5 (no comprendido dentro del alcance de la presente invención)

10 Mediante la utilización de un procedimiento similar al descrito para los ejemplos preparativos anteriores, se preparó una solución de oligómero al 30 por ciento en peso mediante la reacción de 3.648 gramos de BPADA, 2.588 gramos de 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), 982 gramos de anhídrido 4,4'-oxidifáltico (ODPA) y 108 gramos de PA en

aproximadamente 32 litros de o-DCB. La reacción se llevó a cabo en primer lugar disolviendo la DDS y BPADA en o-DCB, que requirió aproximadamente una hora a 100°C. A continuación se añadieron ODPa y PA y se elevó gradualmente la temperatura del reactor. Se desarrolló el producto acuoso con una temperatura del reactor de entre aproximadamente 145°C y 150°C. En este punto, la mezcla de reacción presentaba una apariencia de pasta fina. Se produjo un lento incremento del peso molecular. El análisis estequiométrico preliminar indicaba un exceso de amina. La reacción se enfrió a 160°C durante la noche y se produjo un incremento adicional del peso molecular. La mañana siguiente se había extraído la mayor parte del o-DCB. La corrección del anhídrido se realizó mediante la adición de BPADA y un muestreo tras 40 minutos mostró un ligero exceso de anhídrido. Se realizó una ligera corrección de la amina mediante la adición de DDS con la intención de dejar un ligero exceso de anhídrido.

Ejemplos 30 a 33 (no comprendidos dentro del alcance de la presente invención)

La solución de oligómero del Ejemplo preparativo 5 se alimentó continuamente en un extrusor desde el reactor de titanio en la que se había preparado. El extrusor era un extrusor de dos husillos corrotatorios intercalados de 25 milímetros de diámetro con trece barriles (L/D=56), una placa de matriz con dos orificios y dos salidas de ventilación situadas anteriormente al punto de adición de oligómero y cuatro salidas de ventilación situadas posteriormente al punto de adición de oligómero. Se utilizaron elementos sinfín de transporte bajo la alimentación y todas las salidas de ventilación. Se utilizaron husillos con bloques de amasado en las zonas de reacción entre las salidas de ventilación. Se alimentó oligómero en posición inmediatamente anterior al barril 5. Las salidas de ventilación en los barriles 1, 4, 7 y 9 se conectaron al sistema de vacío de red (aproximadamente 50 a 75 mm de Hg) con un condensador de casco y tubos y las salidas de ventilación en los barriles 11 y 13 se conectaron a una bomba de vacío (aproximadamente 25 mmg de Hg de presión absoluta) con una trampa fría. Todos los barriles se fijaron a una temperatura de entre 350°C y 375°C. La solución de oligómero se alimentó mediante una bomba de engranajes del reactor, que se mantuvo a 180°C. Las condiciones de extrusión y los resultados se resumen en la Tabla 6. Basándose en un peso molecular medio en peso preextrusión de aproximadamente 19.800 AMU, el peso molecular medio en peso se incrementó en un factor de aproximadamente 1,4 con la extrusión. Estos ejemplos demuestran que el procedimiento de la invención puede utilizarse para preparar poliimididas con temperaturas de transición vítrea relativamente elevadas. Las temperaturas de transición vítrea de las poliimididas preparadas en dichos ejemplos eran de entre aproximadamente 255°C y 257°C para las cuatro muestras medidas. Estos valores se compararon con valores de aproximadamente 217°C para las polieterimididas preparadas a partir de BPADA y mPD. Los niveles de solvente residual eran extremadamente reducidos y el color de la resina era similar al de otras poliimididas disponibles comercialmente. La concentración residual de grupos terminales amina en la poliimida era relativamente reducida, lo que sugiere que la polimerización se llevó a cabo hasta prácticamente completarse en el extrusor. La poliimida era rica en anhídrido, tal como se había formulado deliberadamente. La poliimida mostraba una polidispersividad baja.

Tabla 6

	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	12,7	12,7	12,7	12,7
Esfuerzo de torsión (%)	87	83	85	87
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	386	387	388	388
Velocidad del husillo (rpm)	195	195	195	195
Presión en la matriz (kilopascales)	EBOM*	EBOM*	EBOM*	83
Temperatura zona 1 (°C)	302	317	321	322
Temperatura zona 2 (°C)	350	375	375	375
Temperatura zona 3 (°C)	332	344	345	345
Temperatura zona 4 (°C)	349	375	375	375
Temperatura zona 5 (°C)	350	376	375	375
Temperatura zona 6 (°C)	350	350	350	350
Temperatura zona 7 (°C)	358	349	350	350
Temperatura zona 8 (°C)	350	350	350	350
Temperatura en la cara de la matriz (°C)	350	350	350	350
o-DCB residual (ppm)	<5	<5	<5	<5
YI solución	18,5	18,1	18,2	18,2
Grupos terminales amina (% molar)	0,117	0,291	0,226	0,305
Grupos terminales anhídrido (% molar)	1,651	1,003	0,995	0,851
M _w de extruido (AMU)	27600	28900	28800	28200
M _n de extruido (AMU)	12600	13000	13000	12900
PDI de extruido	2,19	2,27	2,22	2,18
T _g (°C)	256	255	257	256

*EBOM=excesivamente bajo para obtener una medición

Ejemplos 34 a 37 (no comprendidos dentro del alcance de la presnete invención)

El presente experimento utilizó una solución de oligómero similar a la descrita en el Ejemplo preparativo 5. Se alimentó continuamente en un extrusor desde el reactor de titanio en el que se había preparado. El extrusor era un extrusor de dos husillos corrotorios intercalados de 25 milímetros con catorce barriles (L/D=56), una placa de matriz con dos orificios y dos salidas de ventilación situadas en posición anterior al punto de adición de oligómero y cuatro salidas de ventilación situadas posteriormente al punto de adición de oligómero. Se utilizaron elementos sinfín de transporte bajo la alimentación y todas las salidas de ventilación. Se utilizaron husillos con bloques de amasado en las zonas de reacción entre las salidas de ventilación. Se alimentó oligómero en posición inmediatamente anterior al barril 5. Las salidas de ventilación en los barriles 1, 4 y 7 se conectaron al sistema de vacío de red (aproximadamente 50 mm de Hg de presión absoluta) con un condensador de casco y tubos. La salida de ventilación en el barril 9 se conectó a su propia bomba de vacío (aproximadamente 25 mm de Hg de presión absoluta) y trampa fría, y las salidas de ventilación en los barriles 11 y 13 compartían una bomba de vacío (aproximadamente 25 mm de Hg de presión absoluta) y trampa fría. Todos los barriles se configuraron a una temperatura de 375°C. La solución de oligómero se alimentó mediante una bomba de engranajes del reactor, que se mantuvo a 180°C. Las condiciones de extrusión y los resultados se resumen en la Tabla 7 (las condiciones de extrusión no fueron registradas para el Ejemplo 37). Los resultados muestran que las poliimididas de elevado peso molecular, baja polidispersividad y bajo contenido de solvente residual pueden prepararse utilizando el procedimiento de la invención. La baja concentración de grupos terminales amina en la poliimida sugieren que la reacción de polimerización en el extrusión prácticamente se había completado.

Tabla 7

	Ej. 34	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37
Tasa de alimentación de solución de oligómero (kg/hora)	12,7	12,7	12,7	--
Esfuerzo de torsión (%)	91	92	93	--
Temperatura del fundido en la matriz (°C)	401	400	402	--
Velocidad del husillo (rpm)	195	195	195	--
Presión en la matriz (kilopascales)	972	917	896	--
Temperatura zona 1 (°C)	319	324	328	--
Temperatura zona 2 (°C)	370	370	370	--
Temperatura zona 3 (°C)	337	335	335	--
Temperatura zona 4 (°C)	375	375	375	--
Temperatura zona 5 (°C)	376	375	375	--
Temperatura zona 6 (°C)	375	375	375	--
Temperatura zona 7 (°C)	375	371	370	--
Temperatura zona 8 (°C)	370	370	370	--
Temperatura en la cara de la matriz (°C)	359	360	370	--
o-DCB residual (ppm)	181	208	175	170
YI solución	50,3	59,9	48,5	46,6
Grupos terminales amina (% molar)	0,066	0,039	0,023	0,140
Grupos terminales anhídrido (% molar)	0,954	1,044	1,023	0,897
M _w de extruido (AMU)	34500	35500	34800	34900
M _n de extruido (AMU)	15200	15200	15300	15100
PDI de extruido	2,27	2,33'	2,27	2,30

Aunque la invención se ha descrito haciendo referencia a una forma de realización preferida, el experto en la materia apreciará que pueden introducirse diversas modificaciones y que pueden sustituirse elementos de la misma por equivalentes, sin apartarse del alcance de la invención. Además, pueden introducirse muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se encuentre limitada a la forma de realización particular dada a conocer como el mejor modo contemplado para la puesta en práctica de la presente invención, sino que la invención incluye todas las formas de realización comprendidas dentro del alcance según las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una poliimida, que comprende:

5 introducir en un extrusor (80) una mezcla de oligómero constituida por 20 a 95 por ciento en peso de un solvente y 5 a 80 por ciento en peso de un oligómero formado mediante la reacción de un compuesto dianhídrido constituido por dianhídrido de bisfenol A y un compuesto diamina constituido por meta-fenilendiamina; en el que el solvente se selecciona de entre el grupo constituido por solventes aromáticos halogenados, solventes alifáticos halogenados y mezclas de los mismos;

10 extraer el solvente de la mezcla de oligómero mediante una salida de ventilación (100) en el extrusor (80); y

amasar en estado fundido el oligómero para formar una poliimida.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el oligómero comprende un número medio de por lo menos tres unidades de repetición.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliimida comprende un número medio de unidades de repetición, por lo menos dos unidades superior al número medio de unidades de repetición en el oligómero.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliimida comprende menos de 1.000 partes por millón en peso de solvente residual.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de oligómero está recalentada cuando es introducida en el extrusor (80).

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta una proporción entre la tasa de introducción de mezcla de oligómero, en kilogramos por hora, y la velocidad de husillo del extrusor, en revoluciones por minuto, de entre 0,005 y 50.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además filtrar en estado fundido la poliimida.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además filtrar la mezcla de oligómero previamente a su introducción en el extrusor (80).

35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el solvente comprende orto-diclorobenceno; y en el que la mezcla de oligómero está recalentada;

40 en el que la extracción del solvente de la mezcla de oligómero comprende extraer el solvente mediante una salida de ventilación (100) aguas arriba de la introducción de mezcla de oligómero, por lo menos una salida de ventilación (100) aguas abajo de la introducción de mezcla de oligómero, y por lo menos una salida de ventilación (100) todavía más aguas arriba de la introducción de mezcla de oligómero; en el que la salida de ventilación (100) aguas arriba de la introducción de mezcla de oligómero se mantiene a una presión en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 760 milímetros de mercurio, la salida de ventilación (100)

45 aguas abajo de la introducción de mezcla de oligómero se mantiene a una presión de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 milímetros de mercurio, y la salida de ventilación (100) todavía más aguas abajo de la introducción de mezcla de oligómero se mantiene a una presión de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 milímetros de mercurio,

50 y

en el que la poliimida comprende menos de 1.000 partes por millón en peso de solvente residual.

FIG. 1

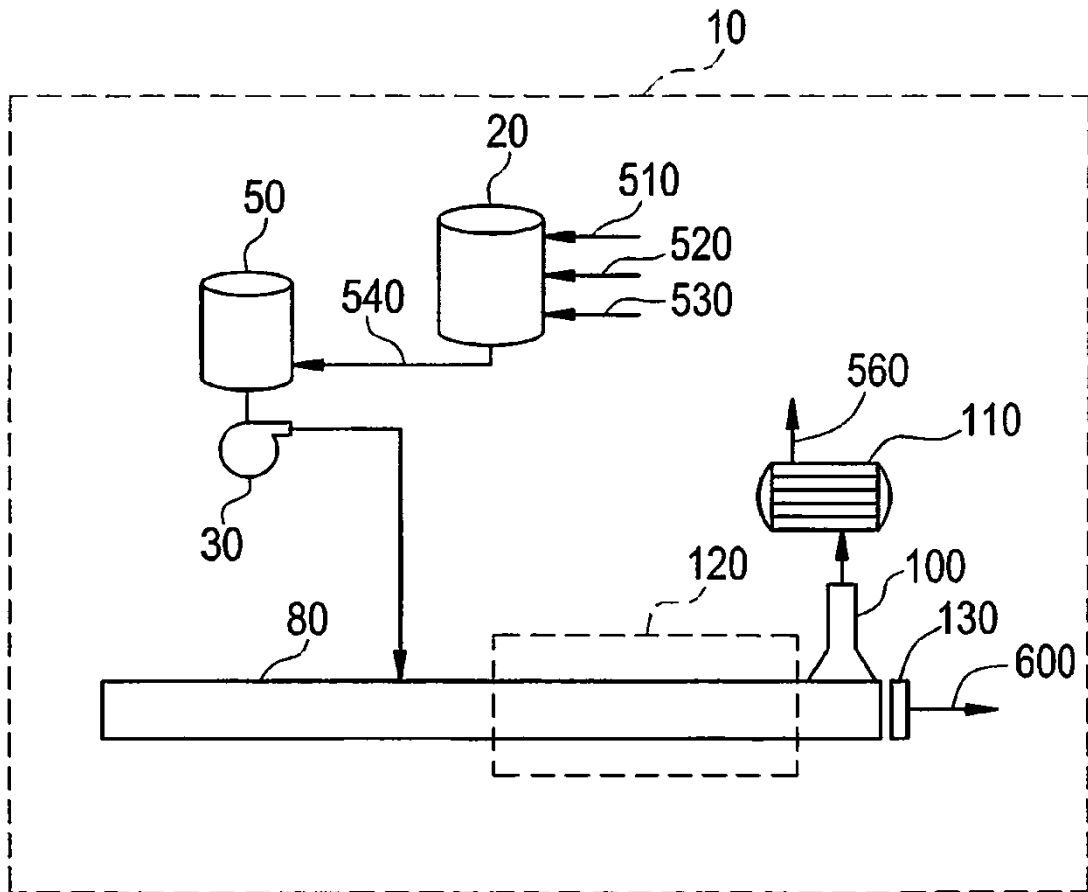


FIG. 2

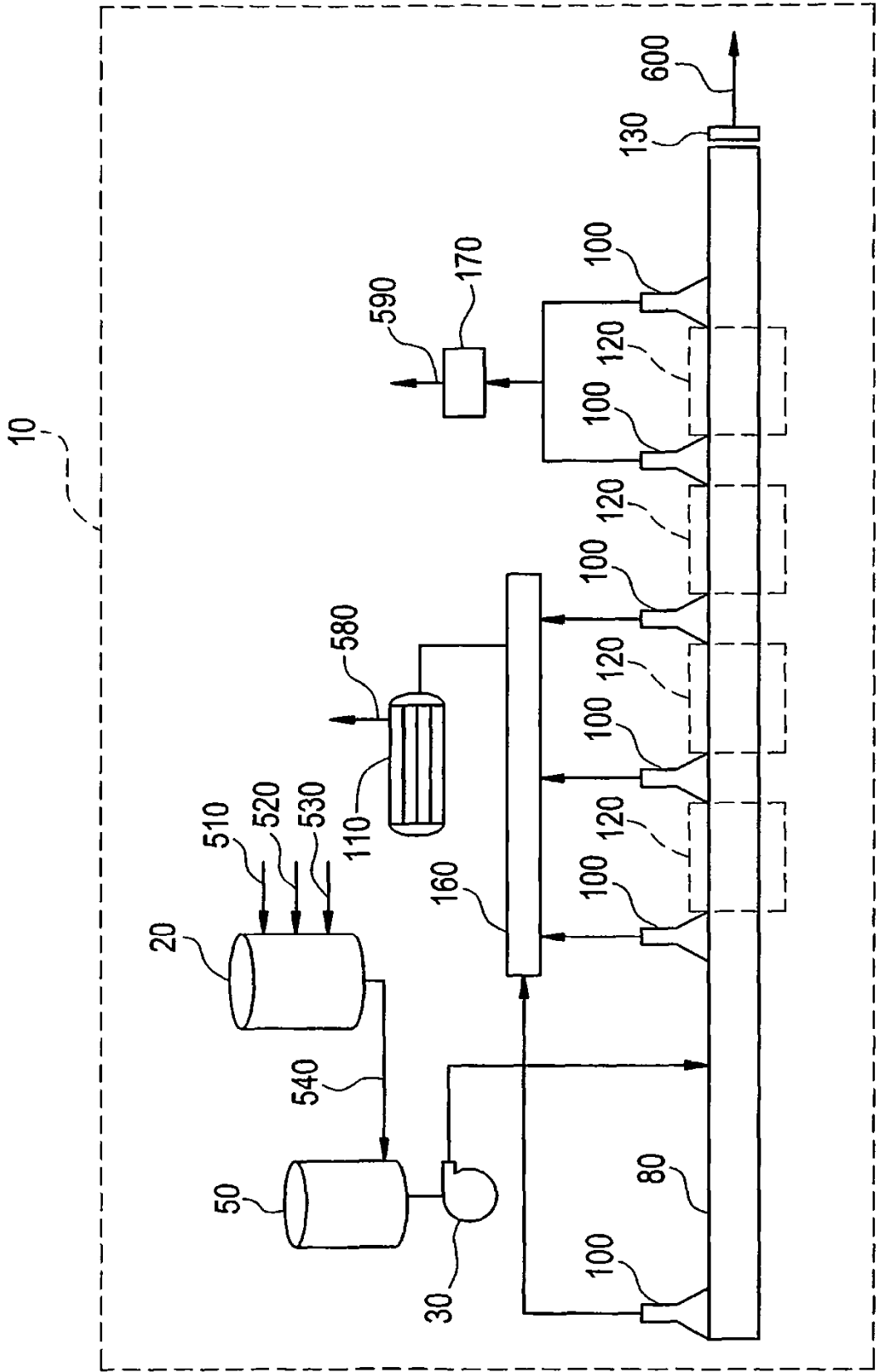


FIG. 3

