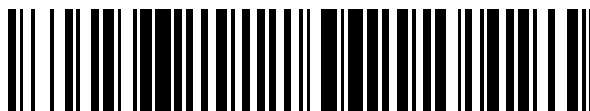


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 936**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2002** **E 02778435 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 1448672**

54 Título: **Poli(imida)s de peso molecular elevado y métodos de síntesis de las mismas**

30 Prioridad:

02.11.2001 US 682960

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAYES, ROBERT, FREDERICK

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 400 936 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

Poli(imida)s de peso molecular elevado y métodos de síntesis de las mismas.

- 5 La presente invención se refiere generalmente a poli(imida)s, y, más particularmente, a poli(imida)s de peso molecular elevado, y a métodos de síntesis de las mismas.

Las aplicaciones especializadas de poli(imida)s se basan en sus propiedades químicas y físicas únicas, tales como resistencia química, permeabilidad selectiva a gases, buena estabilidad termooxidativa, excelente adhesión a metales, elevado comportamiento térmico, y resistencia mecánica. Las poli(imida)s son particularmente útiles en ciertas aplicaciones especializadas, por ejemplo en materiales textiles, membranas con permeabilidad selectiva a gases, y en las industrias aeroespacial, de aviación, de automoción, e industrias afines. La fabricación de algunos de estos artículos (particularmente membranas selectivas permeables a gases) depende de la solubilidad y propiedades de disolución de la poli(imida). En consecuencia, la fabricación se está basando preferentemente en disoluciones que tienen viscosidades elevadas y bajo contenido de sólidos. Aunque actualmente se usan poli(imida)s que tienen pesos moleculares de hasta 50.000 Daltons, las poli(imida)s que tienen pesos moleculares muy elevados (especialmente mayores que 100.000 Daltons) serían incluso más deseables, ya que las poli(imida)s de peso molecular elevado tienen viscosidades intrínsecas muy elevadas, generalmente superiores a aproximadamente 0,75 decilitros por gramo en la fase condensada (fundida). Sin embargo, debido a estas viscosidades muy elevadas, la síntesis y aislamiento de poli(imida)s de peso molecular elevado usando técnicas y equipo desarrollados para uso con poli(imida)s de menor peso molecular son prohibitivamente difíciles. La patente US nº 4.405.770 describe la obtención de poliimidas con extremos protegidos usando un monoanhídrido polimerizable o una monoamina polimerizable. Las poliimidas con extremos protegidos se pueden calentar para iniciar la polimerización por adición y la formación de polímeros de mayor peso molecular. Sin embargo, este documento describe que los monoanhídridos y monoaminas adecuados para proteger los extremos son aquellos que son inertes o térmicamente polimerizables de manera que no se forman como subproducto gases volátiles tales como agua.

Sumario de la invención

- Los inconvenientes y desventajas descritos anteriormente se superan mediante un método para la síntesis de una poli(imida) de peso molecular elevado que comprende acoplar un primer precursor de poli(imida) que tiene un primer grupo funcional y un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons con un segundo precursor de poli(imida) que tiene un segundo grupo funcional y un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons para formar una poli(imida) de peso molecular elevado que tiene un peso molecular medio ponderal superior a 50.000 Daltons, en el que (a) el primer grupo funcional es una amina y el segundo grupo funcional es un anhídrido, ácido carboxílico o cloruro de ácido, o (b) el primer grupo funcional es un éster y el segundo grupo funcional es una amina alifática.
- En una forma de realización alternativa, un método para la síntesis de una poli(imida) de peso molecular elevado comprende acoplar una poli(imida) precursora funcionalizada con amina que tiene un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons con una poli(imida) precursora funcionalizada con anhídrido que tiene un peso molecular medio ponderal menor inferior a aproximadamente 50.000 Daltons para proporcionar una poli(imida) que tiene un peso molecular mayor que 50.000 Daltons. Las características y ventajas descritas anteriormente y otras características y ventajas serán apreciadas y entendidas por los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

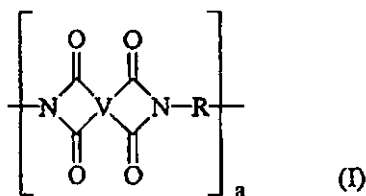
Descripción detallada de la invención

- Las poli(imida)s termoplásticas de peso molecular elevado están disponibles a partir del acoplamiento de poli(imida)s precursoras funcionalizadas de menor peso molecular. Como se utiliza en la presente memoria, "poli(imida)s de peso molecular elevado" se refiere a poli(imida)s que tienen pesos moleculares medios ponderales (M_w) de más de 50.000 Daltons, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel/expresión de la luz láser/viscosimetría diferencial. El método comprende acoplar poli(imida)s precursoras que tienen grupos funcionales complementarios que tienen un peso molecular medio ponderal menor que alrededor de 50.000 Daltons. Preferentemente, el método comprende acoplar una poli(imida) precursora funcionalizada con amina que tiene un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons con una poli(imida) precursora funcionalizada con anhídrido que tiene un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons. Las poli(imida)s resultantes tienen pesos moleculares medios ponderales superiores a 50.000 Daltons, preferentemente superiores a aproximadamente 60.000 Daltons, más preferentemente superiores a aproximadamente 75.000 Daltons, incluso más preferentemente superiores a aproximadamente 100.000 Daltons, y todavía más preferentemente superiores a aproximadamente 120.000 Daltons.

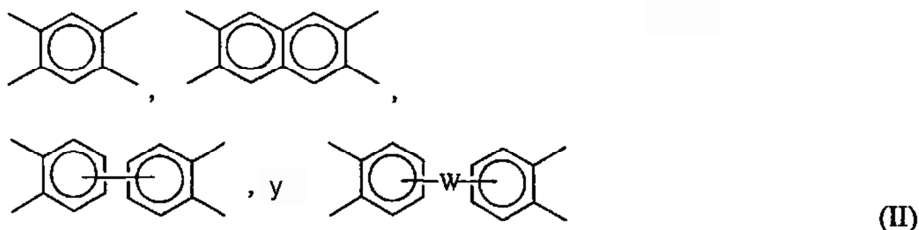
- Las poli(imida)s precursoras funcionalizadas, así como la poli(imida) de peso molecular elevado, se caracterizan por la presencia de un grupo imida que tiene la fórmula $-C(O)NRC(O)-$. El grupo imida puede formar parte de un sistema acíclico o cíclico en el polímero. Las clases preferidas de poli(imida)s precursoras son poli(imida)s aromáticas,

caracterizadas por la presencia de tanto un grupo aromático como un grupo imida; poli(amidimida)s, caracterizadas por la presencia de tanto un grupo imida como un grupo amida (-C(O)NH-); y poli(eterimida)s, caracterizadas por la presencia de tanto un grupo éter como un grupo imida. Las poli(imida)s precursoras incluyen aquellas conocidas en la técnica que son procesables en estado fundido, tales como las descritas en las patentes U.S. n^{os} 3.803.085 y 3.905.942.

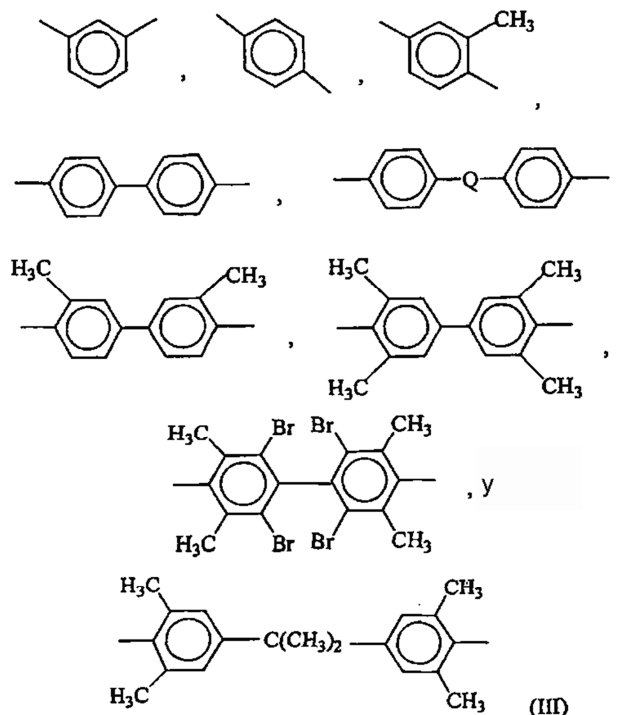
Las poliimidas precursoras útiles presentan la fórmula general (I)



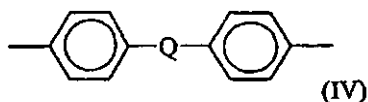
en la que V es un ligador tetavalente, en tanto que el ligador no impida la síntesis o uso de la poliimida, y a es mayor que 1, típicamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 1000 o más, y más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 200. Los ligadores adecuados incluyen: (a) grupos monocíclicos y policíclicos sustituidos o no sustituidos, saturados, insaturados o aromáticos, que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 átomos de carbono, (b) grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; o sus combinaciones. Las sustituciones y/o ligadores adecuados incluyen éteres, epóxidos, amidas, ésteres, y sus combinaciones. Los ligadores preferidos incluyen radicales aromáticos tetraivalentes de fórmula (II), tales como



en las que W es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}- (siendo y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquilo, o un grupo de la fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del grupo -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en el que Z incluye radicales divalentes de fórmula (III).

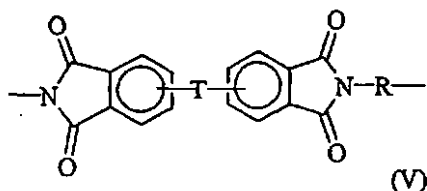


R en la fórmula (I) incluye radicales orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos tales como: (a) radicales de hidrocarburos aromáticos que tienen aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y sus derivados halogenados; (b) radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada, que tienen aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (c) radicales cicloalquilénicos que tienen aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o (d) radicales divalentes de la fórmula general (IV)



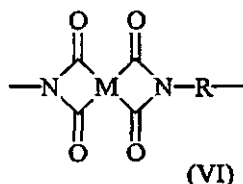
en la que Q incluye un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}- (siendo y un número entero de 1 a 5), y sus derivados halogenados, incluyendo grupos perfluoroalquileno.

Las resinas precursoras de poli(eterimida) preferidas comprenden más de 1, típicamente aproximadamente 4 a aproximadamente 85 o más, y más preferentemente aproximadamente 4 a aproximadamente 75 unidades estructurales de la fórmula (V)

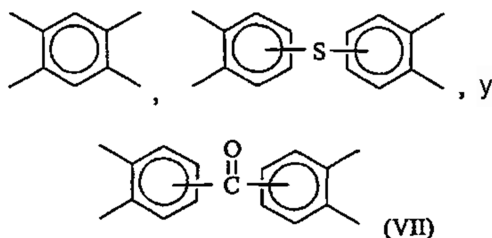


en la que T es -O- o un grupo de fórmula -O-Z-O-, en la que los enlaces divalentes del -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en el que Z incluye radicales divalentes de fórmula (III) como se define anteriormente.

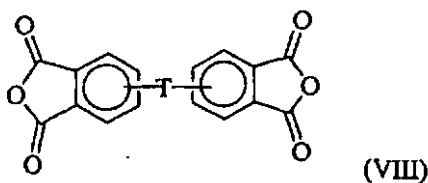
En una forma de realización, la polieterimida puede ser un copolímero que, además de las unidades de eterimida descritas anteriormente, contiene adicionalmente unidades estructurales de poliimida de la fórmula (VI)



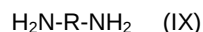
en la que R es como se define previamente para la fórmula (I), y M incluye radicales de la fórmula (VII).



La polieterimida se puede preparar mediante cualquiera de los métodos bien conocidos por los expertos en la materia, incluyendo la reacción de un bis(anhídrido de éter) aromático de la fórmula (VIII)



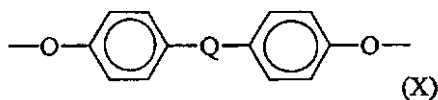
con una diamina orgánica de la fórmula (IX)



en las que T y R se definen como se describe anteriormente en las fórmulas (I) y (IV).

Los ejemplos de bis(anhídrido de éter)s aromáticos y diaminas orgánicas se describen, por ejemplo, en las patentes US n^{os} 3.972.902 y 4.455.410. Los ejemplos ilustrativos de bis(anhídrido de éter)s aromáticos de fórmula (VIII) incluyen: dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de éter de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de éter de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; dianhídrido de éter de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona y dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona, así como diversas mezclas de los mismos.

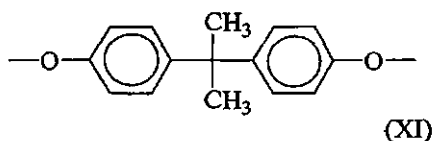
Los bis(anhídrido de éter)s se pueden preparar mediante la hidrólisis, seguido de deshidratación, del producto de reacción de un fenilnitrilo sustituido con nitro con una sal metálica de un compuesto de fenol dihidroxilado en presencia de un disolvente aprótico dipolar. Una clase preferida de bis(anhídrido de éter)s aromáticos incluidos por la fórmula (VIII) anterior incluye, pero no se limita a, compuestos en los que T es de la fórmula (X)



y los enlaces de éter, por ejemplo, están preferentemente en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y sus mezclas, y en los que Q es como se define anteriormente.

En el método de esta invención se puede emplear cualquier compuesto diamínico. Los ejemplos de compuestos adecuados son etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonametildiamina, decametildiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametildiamina, 4,4-dimetilheptametildiamina, 4-metilnonametildiamina, 5-metilnonametildiamina, 2,5-dimetilhexametildiamina, 2,5-dimetilheptametildiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, sulfuro de bis(4-aminofenilo), bis(4-aminofenil)sulfona, bis(4-aminofenil)éter y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano. También están presentes mezclas de estos compuestos. Los compuestos diamínicos preferidos son diaminas aromáticas, especialmente m- y p-fenilendiamina, y sus mezclas.

En una forma de realización particularmente preferida, la polieterimida comprende unidades estructurales según la fórmula (IV) en la que cada R es independientemente p-fenileno o m-fenileno, o una mezcla de los mismos, y T es un radical divalente de la fórmula (XI)



Incluidos entre los muchos métodos para obtener las poliimidas, particularmente polieterimidas, están aquellos descritos en las patentes US n^{os} 3.847.867, 3.814.869, 3.850.885, 3.852.242, 3.855.178, 3.983.093, y 4.443.591. Estas patentes se presentan en la presente memoria con el fin de enseñar, a título de ilustración, métodos generales específicos para preparar poliimidas.

En general, las reacciones se pueden llevar a cabo empleando disolventes bien conocidos, por ejemplo o-diclorobenceno, m-cresol/tolueno y similares, para efectuar una reacción entre el anhídrido de fórmula (VIII) y la diamina de fórmula (IX), a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 250°C. Alternativamente, la polieterimida se puede preparar mediante polimerización en fundido de bis(anhídrido de éter)s aromáticos (VIII) y diaminas (IX) calentando una mezcla de los materiales de partida a temperaturas elevadas con agitación concurrente. Generalmente, las polimerizaciones en fundido emplean temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C. También se pueden emplear en la reacción agentes que detienen la cadena y agentes de ramificación. Cuando se emplean copolímeros de polieterimida/poliimida, se usa un dianhídrido, tal como anhídrido piromelítico, en combinación con el bis(anhídrido de éter).

Preferentemente, las poli(imida)s precursoras tienen un peso molecular medio ponderal (M_w) de 3.400 a 49.000 gramos por mol ("g/mol"), según se mide mediante cromatografía de permeación en gel/dispersión de la luz láser. Tales poli(imida)s tienen típicamente viscosidades intrínsecas superiores a aproximadamente 0,2 decilitros por gramo, preferentemente aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,7 decilitros por gramo, medido en m-cresol a 25°C.

A fin de funcionar como poli(imida)s precursoras, los polímeros descritos anteriormente se deben funcionalizar con grupos funcionales complementarios, esto es, grupos funcionales que permiten la reacción entre las poliimidas precursoras para formar los productos de peso molecular elevado. Los polímeros descritos anteriormente se pueden funcionalizar en una de entre dos formas dependiendo del grupo funcional deseado. Si el grupo funcional deseado es el anhídrido o amina usado para obtener el propio polímero, entonces la producción de la poli(imida) precursora requiere simplemente incluir un exceso molar de anhídrido o amina en la reacción de polimerización. Si el grupo funcional deseado es distinto del anhídrido o amina empleado en la síntesis polimérica, entonces se debe emplear un agente protector de los extremos. El uso de agentes protectores de los extremos es bien conocido en la técnica. Los agentes protectores de los extremos comprenden generalmente una funcionalidad de anhídrido o de amina además del grupo funcional deseado. La elección del agente protector de los extremos puede afectar a las propiedades resultantes de la poli(imida) de peso molecular elevado. Los grupos funcionales complementarios útiles incluyen todos los grupos funcionales capaces de reaccionar entre sí para formar al menos un enlace entre los precursores, acoplando de ese modo el precursor y dando como resultado una poli(imida) de peso molecular elevado. Los conjuntos útiles de grupos funcionales complementarios incluyen, pero no se limitan a, ésteres y aminas alifáticas, ácidos carboxílicos y aminas, cloruro de ácido y aminas, anhídridos y aminas, dienos ricos en electrones y dienófilos, y sistemas anulares aromáticos que contienen ciclobutano y grupos funcionales que contienen un triple enlace. Un conjunto preferido de grupos funcionales complementarios es aminas y anhídridos.

Los ésteres útiles como un grupo funcional complementario incluyen todos los ésteres que tienen cuatro o menos carbonos, a saber, ésteres de metilo, etilo, propilo y butilo. Como resulta evidente para el experto en la materia, los ésteres de metilo reaccionarán más rápidamente con una amina alifática dada que un éster más grande, tal como éster de butilo. Adicionalmente, el acoplamiento de un éster con una amina produce el alcohol correspondiente al éster como producto secundario. Los alcoholes inferiores, tales como metanol, tienen un menor punto de ebullición, y son más fáciles de eliminar.

Las aminas útiles como un grupo funcional complementario con ésteres son aminas alifáticas, y pueden ser aminas alifáticas primarias o secundarias. No existen limitaciones particulares sobre la identidad de la amina alifática.

Las poli(imida)s precursoras con grupos funcionales ácido carboxílico o cloruro de ácido se pueden obtener a partir de poli(imida)s con funcionalidad éster mediante cualquier método conocido en la técnica. Las poli(imida)s precursoras con grupos funcionales ácido carboxílico o cloruro de ácido se pueden acoplar con poli(imida)s precursoras con grupos funcionales amina. En este caso, la amina puede ser una amina alifática primaria o secundaria, o una amina aromática.

También se describe que las poli(imida)s precursoras con grupos funcionales de dienos ricos en electrones se pueden acoplar con poli(imida)s precursoras con grupos funcionales de tipo dienófilo, utilizando la reacción de Diels-Alder. Los dienos ricos en electrones útiles comprenden de manera no limitativa antraceno y furfurilo. Los dienófilos útiles comprenden de manera no limitativa anhídrido maleico y alquenos y alquinos pobres en electrones. De forma notable, el acoplamiento de las poli(imida)s precursoras usando una reacción de Diels-Alder no produce ningún producto secundario.

También se describe que las poli(imida)s precursoras que comprenden un grupo funcional que contiene un sistema anular aromático y ciclobutano se pueden acoplar con una poli(imida) precursora que comprende un grupo funcional que contiene un triple enlace, que puede ser terminal o no terminal. Los sistemas anulares aromáticos útiles con ciclobutano son aquellos en los que el ciclobutano está condensado entre dos anillos aromáticos. Los anillos aromáticos se definen en la presente memoria como anillos heteroaromáticos y sistemas anulares tales como piridina, furano, pirrol, tiofeno, pirazol, quinolina, y sistemas anulares condensados tales como naftaleno y antraceno. El anillo de ciclobutano, un sistema anular deformado, reacciona con el triple enlace para formar un anillo aromático de seis miembros sin la producción de productos secundarios.

En una forma de realización preferida, una primera poli(imida) precursora comprende al menos un grupo amina, preferentemente un grupo amina terminal (protector de los extremos). Las polieterimidias precursoras funcionalizadas con aminas ejemplificativas se pueden preparar a partir de la reacción de un bis(anhídrido de éter) aromático con una diamina orgánica, en la que la diamina está presente en un exceso molar de al menos alrededor de 2,0% en moles. Las aminas preferidas para la síntesis de poli(eterimida) con extremos protegidos con amina comprenden de manera no limitativa diaminas alifáticas (particularmente hexametilendiamina), gamma-aminopropil polidimetilsiloxano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, dietiltolueno diamina, o mezclas que comprenden al menos una de las aminas anteriores.

Una segunda poli(imida) precursora comprende grupos anhídrido, preferentemente grupos anhídrido terminales. Las poli(imida)s protegidas en los extremos con grupos anhídrido están disponibles mediante síntesis de poli(imida)s como se describe anteriormente, usando un exceso molar de anhídrido con respecto a amina de al menos alrededor de 2,0% en moles. También se conocen métodos alternativos para la síntesis de poli(imidas) protegidas en los extremos con anhídridos, describiéndose, por ejemplo, en las patentes US n^{os} 3.972.902 y 4.011.198. Los anhídridos preferidos para la síntesis de poli(imida)s protegidas en los extremos con anhídridos comprenden de manera no limitativa dianhídridos aromáticos, dianhídridos aromáticos fluorados, dianhídrido piromelítico, anhídrido oxidiftálico, dianhídrido de bisfenol-A, y mezclas que comprenden al menos uno de los anhídridos anteriores.

El grado de protección de los extremos es ajustable variando la cantidad de amina o de anhídrido en exceso. Tales cantidades se determinan fácilmente por un experto en la materia. Son generalmente eficaces los excesos molares en el intervalo de alrededor de 2,0% en moles a alrededor de 6,0% en moles (basado en moles del otro agente reaccionante). En estas condiciones, la resina de poli(imida) tiene entre 95 y 150 microequivalentes por gramo de grupos valorables con ácido (en el caso de la protección de los extremos con amina, usando valoración de una disolución de cloroformo con una disolución de ácido acético glacial de ácido bromhídrico al 33%) o grupos valorables con bases (en el caso de protección de los extremos con anhídrido, usando valoración de una disolución de cloroformo con una disolución 0,1 molar de etóxido sódico en etanol).

Se prefiere el acoplamiento de los precursores en disolución, puesto que disminuye la viscosidad del sistema y permite el mezclado uniforme de los precursores, dando de ese modo como resultado una reacción más uniforme. El uso de un disolvente apropiado también puede facilitar la propia reacción de acoplamiento. Los disolventes adecuados son no reactivos, y capaces de disolver las poli(imida)s precursoras. Los disolventes ejemplificativos para la reacción de poli(eterimida)s funcionalizadas con amina o con anhídrido comprenden de manera no limitativa o-diclorobenceno, triclorobenceno, N-metilpiperazina (NMP), y sus mezclas, prefiriéndose o-diclorobenceno y N-metilpiperazina. Cuando se produce agua como un subproducto de la reacción, el acoplamiento se lleva a cabo preferentemente a temperaturas superiores a aproximadamente 100°C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C, todavía más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 180°C, para facilitar la eliminación del agua formada. Sin embargo, la temperatura de la reacción está preferentemente por debajo del punto de ebullición del disolvente. Alternativamente, también se pueden usar agentes de secado químicos, incluyendo anhídridos tales como anhídrido acético, y carbodiimidas, tales como dicitclohexilcarbodiimida, para eliminar el subproducto de agua. El progreso de la reacción se puede monitorizar mediante la medida del cambio en el peso molecular y/o en la viscosidad intrínseca (IV).

El acoplamiento también se puede realizar usando técnicas de mezclado en fundido, aunque se prefiere el acoplamiento en disolución, debido a que los productos de peso molecular elevado obtenidos de los precursores tienen una viscosidad elevada, que dificulta su mezcla en fundido.

El peso molecular de la poli(imida) de peso molecular elevado producida se puede determinar por medida directa del peso molecular. El peso molecular también se puede inferir en la medida de la viscosidad intrínseca, o, cuando se conoce el porcentaje de protección de los extremos de al menos uno de los precursores, monitorizando el cambio en la concentración de la protección de los extremos mediante espectroscopía de infrarrojos o mediante valoración, por ejemplo.

La poli(imida) de peso molecular elevado se puede aislar mediante técnicas convencionales, tales como evaporación del disolvente o precipitación con un antidisolvente. Sin embargo, el aislamiento de las poli(imida)s de peso molecular elevado, así como la fabricación de artículos a partir de la poli(imida) fundida pura, puede ser difícil usando las técnicas y el equipo presentes, que se han desarrollado para uso con polímeros de menor peso molecular. Por lo tanto, se prefiere usar directamente la poli(imida) formada, retrasando la eliminación del disolvente mediante evaporación o precipitación con antidisolventes hasta durante y/o después de la fabricación del artículo final.

Todas las patentes citadas se incorporan en la presente memoria como referencia.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no limitativo.

Ejemplos

La síntesis de una poli(eterimida) de peso molecular elevado se ilustra mediante el siguiente ejemplo. Una poli(eterimida) funcionalizada con amina se sintetiza mediante reacción de un exceso molar de 3,0% de meta-fenilendiamina con respecto a dianhídrido de bisfenol A en orto-diclorobenceno, a 120°C durante dos horas. También se añade una pequeña cantidad de anhídrido ftálico (equivalente molar de 1,1% de los grupos funcionales dianhídrido de bisfenol A) para limitar el peso molecular final del polímero final. La poli(eterimida) funcionalizada con amina se aisló mediante evaporación del disolvente, y se encontró que tenía un peso molecular medio numérico de 15.100 Daltons y un peso molecular medio ponderal de 25.500 Daltons, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel/dispersión de la luz láser/viscosimetría diferencial).

Se sintetizó y aisló una poli(eterimida) funcionalizada con anhídrido en condiciones similares, usando un exceso molar de 2,7% de dianhídrido de bisfenol A con respecto a m-fenilendiamina. También se añadió una pequeña cantidad de anhídrido ftálico (equivalente molar de 1,1% de los grupos funcionales dianhídrido de bisfenol A) para limitar el peso molecular final del polímero final. La poli(eterimida) funcionalizada con anhídrido tuvo un peso molecular medio numérico de 20.200 Daltons y un peso molecular medio ponderal de 42.500 Daltons, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel/dispersión de la luz láser/viscosimetría diferencial.

Se acopló una mezcla de la poli(eterimida) funcionalizada con amina y poli(eterimida) funcionalizada con anhídrido (relación en peso de 43,7:56,3 respectivamente) mediante disolución de los precursores en orto-diclorobenceno y agitación a alrededor de 120°C durante alrededor de cuatro horas con eliminación azeotrópica de agua. El producto resultante se aisló mediante evaporación del disolvente. El producto polimérico presentó un exceso molar de 0,006% de anhídrido con respecto a amina, un peso molecular medio numérico de 48.200 Daltons, y un peso molecular medio ponderal de 104.500 Daltons, según se mide mediante cromatografía de permeación en gel/dispersión de la luz láser/viscosimetría diferencial. Estos resultados se muestran en forma de tabla a continuación:

	Peso molecular medio numérico	Peso molecular medio ponderal
Poli(eterimida) funcionalizada con amina	15.100	25.500
poli(eterimida) funcionalizada con anhídrido	20.200	42.500
Producto de poli(eterimida)	48.200	104.500

Aunque el ejemplo anterior presenta sólo una de las muchas polieterimidias que se pueden obtener según este método, se debería entender que el método es también adecuado para la fabricación y empleo de poli(imida)s termoplásticas de peso molecular elevado expuestas ampliamente en la descripción que precede a estos ejemplos. Este método de fabricación de poli(imida)s de peso molecular elevado proporciona disoluciones de viscosidad elevada, con bajo contenido de sólidos, que encuentran utilidad particular en la fabricación de películas de alta resistencia (incluyendo membranas), fibras, y revestimientos.

Debe apreciarse que un experto en la materia puede introducir modificaciones en la forma de realización preferida mostrada en la presente memoria dentro del alcance y objeto de las reivindicaciones. Aunque la presente invención se ha descrito a partir de una forma de una realización específica de la misma, no pretende limitarse así sino que se pretende comprender la invención de forma amplia dentro del alcance y del espíritu de las reivindicaciones.

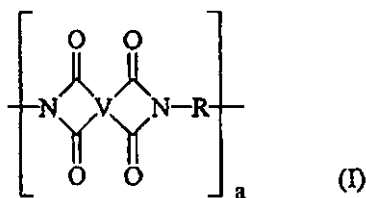
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar poli(imida)s de peso molecular elevado, que comprende:

5 acoplar una primera poli(imida) precursora que presenta un primer grupo funcional y un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons con una segunda poli(imida) precursora que presenta un segundo grupo funcional y un peso molecular medio ponderal inferior a aproximadamente 50.000 Daltons para formar una poli(imida) de peso molecular elevado que presenta un peso molecular medio ponderal superior a 50.000 Daltons, en el que (a) el primer grupo funcional es una amina y el segundo grupo funcional es un anhídrido, ácido carboxílico o cloruro de ácido, o (b) el primer grupo funcional es un éster y el segundo grupo funcional es una amina alifática.

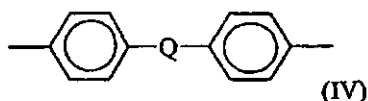
2. Método según la reivindicación 1, en el que el peso molecular medio ponderal de las poli(imida)s de peso molecular elevado es superior a aproximadamente 60.000 Daltons.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la poli(imida) de peso molecular elevado comprende las unidades estructurales de la fórmula (I)



en la que V es un ligador tetraivalente, seleccionado del grupo que consiste en (a) grupos monocíclicos y policíclicos sustituidos o no sustituidos, saturados, insaturados o aromáticos, que presentan aproximadamente 5 a aproximadamente 50 átomos de carbono, (b) grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que presentan 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; y (c) sus combinaciones, en la que las sustituciones son éteres, epóxidos, amidas, ésteres, o sus combinaciones;

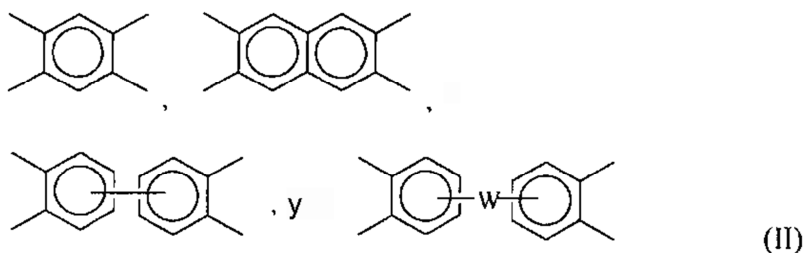
R es un radical orgánico divalente sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en (a) radicales de hidrocarburos aromáticos que presentan aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o sus derivados halogenados, (b) radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada, que presentan aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (c) radicales cicloalquilénicos que presentan aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y (d) radicales divalentes de la fórmula general (IV)



en la que Q es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, CyH_{2y}-, y sus derivados halogenados, en la que y es un número entero de 1 a 5; y

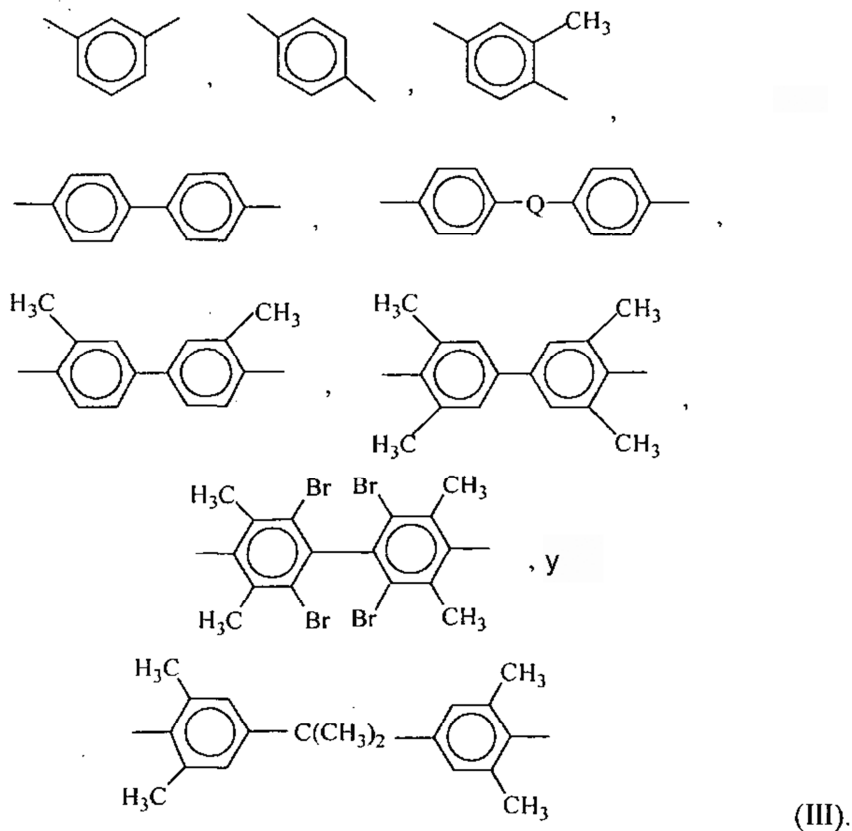
a es un número entero suficiente para dar como resultado un peso molecular de la poliimida que sea superior a 50.000 Daltons.

4. Método según la reivindicación 3, en el que V se selecciona del grupo que consiste en radicales aromáticos tetraivalentes de fórmula (II):



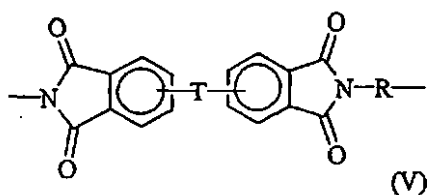
derivados halogenados de radicales aromáticos tetravalentes de fórmula (II), en la que W es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}-, -C_yH_{2y}-, en la que y se selecciona de un número entero en el intervalo de 1 a 5, y un grupo de la fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes de -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en la que Z es

5



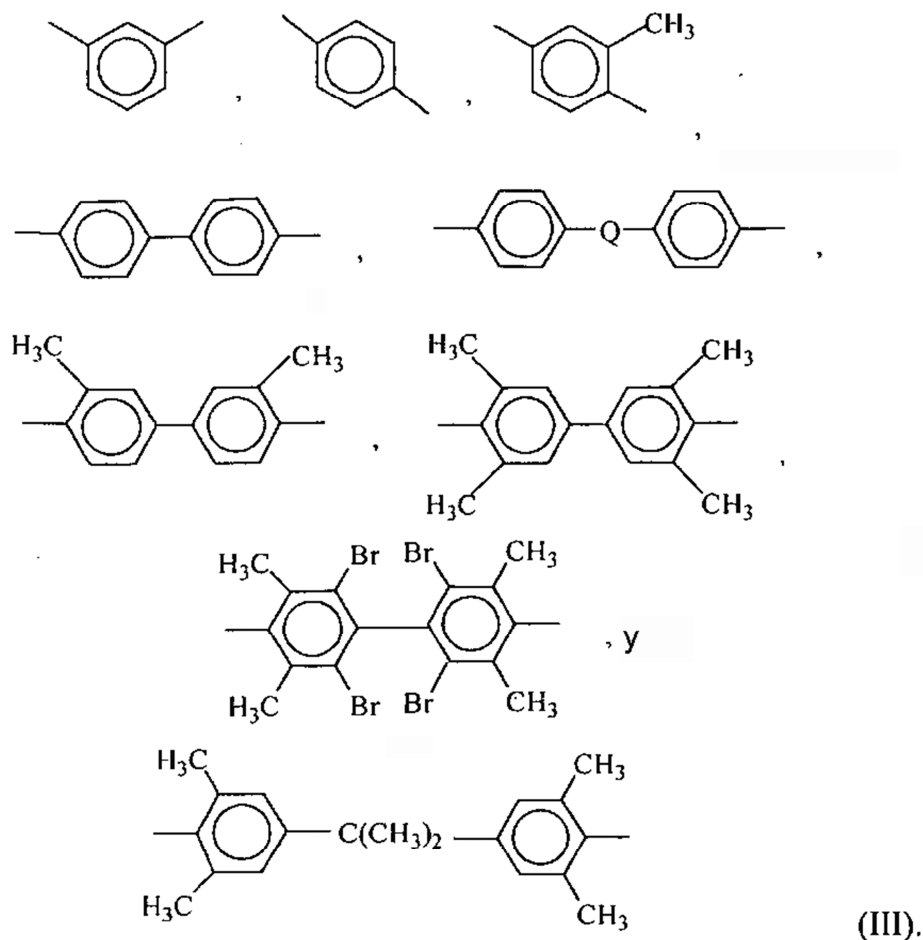
5. Método según la reivindicación 1, en el que la poli(imida) de peso molecular elevado comprende las unidades estructurales de la fórmula (V)

10

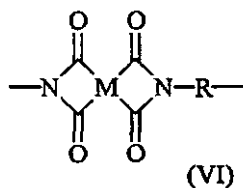


en la que T es -O- o un grupo de fórmula -O-Z-O-, en la que los enlaces divalentes de -O- o del grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3', o 4,4', y en la que Z se selecciona del grupo que consiste en radicales divalentes de fórmula uno o más de los radicales divalentes de fórmula (III)

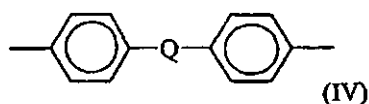
15



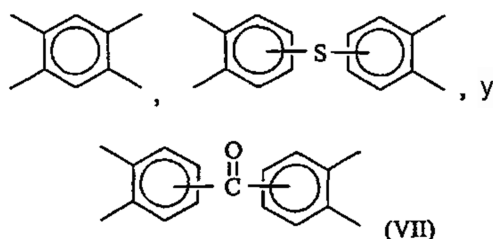
6. Método según la reivindicación 1, en el que la poli(imida) de peso molecular elevado comprende las unidades estructurales de la fórmula (VI)



en la que R es un radical orgánico divalente sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en (a) radicales de hidrocarburos aromáticos que presentan aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o sus derivados halogenados, (b) radicales alquilénicos de cadena lineal o ramificada, que presentan aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, (c) radicales cicloalquilénicos que presentan aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y (d) radicales divalentes de la fórmula (IV)



en la que Q incluye un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en -O-, -S-, -C(O), -SO₂-, C₆H₄-, y sus derivados halogenados, en la que y es un número entero de 1 a 5; y M es uno o más radicales de la fórmula (VII)



7. Método según la reivindicación 1, en el que las poli(imida)s precursoras se preparan mediante reacción de dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de éter de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de éter de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; dianhídrido de éter de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo; dianhídrido de sulfuro de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona, dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona, o sus mezclas, con etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametilendiamina, 4,4-dimetilheptametilendiamina, 4-metilnonametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, 2,5-dimetilheptametilendiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, bis(4-aminofenil)propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, sulfuro de bis(4-aminofenilo), bis(4-aminofenil)sulfona, bis(4-aminofenil)éter, 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano, o sus mezclas.
8. Método según la reivindicación 1, en el que las poli(imida)s precursoras se preparan mediante reacción de dianhídridos aromáticos seleccionados del grupo que consiste en dianhídridos aromáticos fluorados, dianhídrido piromelítico, anhídrido oxidiftálico, dianhídrido de bisfenol-A, y sus mezclas, con diaminas seleccionadas del grupo que consiste en diaminas alifáticas, hexametilendiamina, gamma-aminopropil polidimetilsiloxano, m-fenilendiamina, dietiltolueno diamina, o sus mezclas.
9. Método según la reivindicación 1, en el que el primer grupo funcional es una amina y el segundo grupo funcional es un anhídrido.