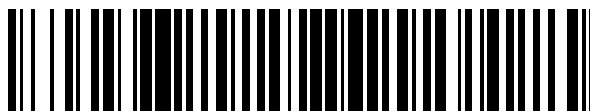


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 536**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2004** **E 04784772 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013** **EP 1670850**

54 Título: **Poliimida sulfonas, procedimiento y artículos realizados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

26.09.2003 US 672705

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

03.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALLUCCI, ROBERT, R. y
ODLE, ROY, RAY**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 421 536 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

Poliimida sulfonas, procedimiento y artículos realizados a partir de las mismas.

5 **Antecedentes de la invención**

Es conocido que las poliimidas son polímeros útiles de alto rendimiento. Las polieterimidas son una clase particular de poliimidas que combinan las características a temperatura elevada de las poliimidas, pero que conservan una capacidad de procesamiento suficiente para ser conformadas por técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por compresión, moldeo asistido por gas, extrusión de perfiles, termoconformado y moldeo por inyección. Análogamente, también se conoce el hecho de que las polisulfonas son termoplásticos de ingeniería útiles, que habitualmente presentan transparencia, poco color, resistencia a la hidrólisis, buena capacidad de procesamiento en estado fundido y resistencia a la temperatura elevada. Se buscan continuamente procedimientos para preparar resinas poliméricas que combinen las propiedades deseables de las poliimidas y las polisulfonas en una única resina, como por ejemplo en una poliimida sulfona o una polieterimida sulfona.

La buena capacidad de procesamiento en estado fundido es una característica esencial en las polieterimidas y las polisulfonas, que les permite formar artículos de manera rápida y sencilla por procesos de extrusión y moldeo. Sin embargo, una buena capacidad de procesamiento en estado fundido requiere cantidades pequeñas de especies volátiles residuales, tales como disolvente residual y/o agua residual, habitualmente por debajo de 500 ppm. Una cantidad mayor de especies volátiles residuales genera burbujas y gasificación, lo que comporta problemas durante el procesamiento en estado fundido de las resinas para formar películas y piezas perfiladas por extrusión o moldeo por inyección. Dicha generación de especies volátiles en la resina fundida puede hacer que los artículos preparados por un proceso de estado fundido no sean aptos para su utilización debido a la presencia de huecos, burbujas, estrías, ráfagas u otras imperfecciones.

Otra fuente de especies volátiles durante el procesamiento en estado fundido son las reacciones del polímero, por ejemplo, la reacción de los grupos terminales del mismo o la ciclación de los grupos amidoácido que permanecen tras la polimerización inicial para obtener polieterimidas. Estos tipos de grupos residuales pueden reaccionar durante el procesamiento en estado fundido y generar especies volátiles a través de reacciones de condensación. Estas especies volátiles pueden dar lugar a piezas con defectos similares a los que se observan debido a la presencia de disolvente residual. Por consiguiente, las resinas poliméricas que combinan las propiedades deseables de las poliimidas y las polisulfonas deben obtenerse por un procedimiento que limite la presencia de especies volátiles residuales a la vez que dé lugar a cantidades pequeñas de grupos terminales residuales y de funcionalidades amidoácido.

La patente US nº 4.565.858 describe polieterimida sulfonas. Sin embargo, no se tienen en cuenta la importancia de la eliminación completa del disolvente ni la cantidad de grupos residuales. En algunos ejemplos, dicha patente describe el aislamiento del polímero por redisolución en cloroformo, precipitación por adición a metanol y secado al vacío. Este procedimiento de aislamiento añade muchas etapas adicionales al procedimiento y genera una gran cantidad de residuos líquidos, metanol y cloroformo, que se deben eliminar. El procedimiento de precipitación descrito en dicha patente, además, da lugar a un polvo que se debe someter a otro proceso térmico antes de poderse conformar en forma de gránulos de uso apropiado. La forma de gránulos es deseable porque éstos se pueden utilizar directamente en los equipos de procesamiento en estado de fusión, tales como extrusoras y máquinas de moldeo.

Aunque la patente US nº 4.565.858 sí describe la protección terminal de la resina con anhídrido ftálico, no se hace ninguna mención a la necesidad de reducir la cantidad de grupos reactivos para alcanzar un rendimiento óptimo. Las cantidades elevadas de grupos terminales pueden reaccionar entre sí o con otros aditivos presentes en la mezcla de resina durante el procesamiento en estado de fusión subsiguiente, generándose agua y modificándose la viscosidad de la masa fundida, lo que dificulta el control del procesamiento de la misma debido a la naturaleza cambiante de la viscosidad del polímero y la evacuación de agua generada en la resina fundida. Dicha evacuación de agua también puede provocar estrías y ráfagas en las piezas moldeadas. Persiste la necesidad de encontrar un procedimiento de preparación de resinas poliméricas que presenten las propiedades deseables de las poliimidas y las polisulfonas en una única resina, tal como en una polieterimida sulfona, en el que dichas resinas tengan una cantidad baja de especies volátiles residuales, tales como disolvente residual, y una cantidad baja de grupos potencialmente reactivos, que pueden generar especies volátiles durante su procesamiento térmico.

Breve descripción de la invención

Se han descubierto resinas poliméricas que combinan las propiedades deseables de las poliimidas y de las polisulfonas en una única resina, como por ejemplo en una polieterimida sulfona. Dichas resinas tienen cantidades bajas de especies volátiles residuales y cantidades bajas de grupos reactivos, de tal modo que a partir de dichas resinas se pueden preparar artículos que generalmente no presentan huecos, burbujas, estrías, ráfagas ni otras imperfecciones. Dichas resinas tienen una buena resistencia al calor y una capacidad de procesamiento en estado fundido sorprendentemente buena.

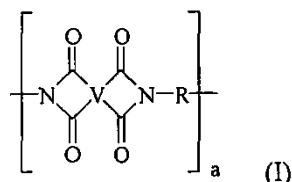
En una forma de realización, la presente invención es una resina de poliimida sulfona con una temperatura de transición vítrea comprendida entre 200°C y 350°C, una concentración de especies volátiles residuales menor de 500 ppm y una concentración total de grupos terminales reactivos menor de aproximadamente 120 miliequivalentes/kilogramo de resina. También se dan a conocer procedimientos para preparar dichas resinas y artículos preparados a partir de las mismas.

Diversas características, aspectos y ventajas adicionales de la presente invención serán más evidentes a partir de la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas siguientes.

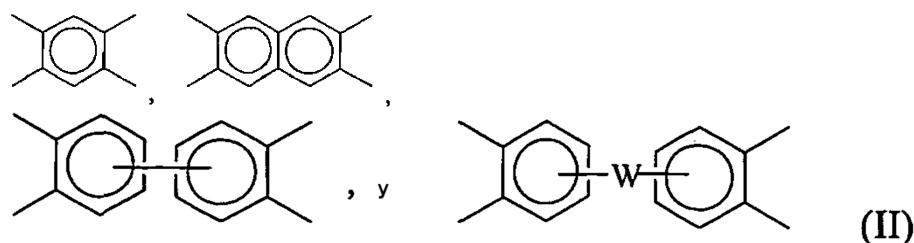
Descripción detallada de la invención

En la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, se hace referencia a diversos términos que se definen con el significado que sigue a continuación. Las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. "Opcional" u "opcionalmente" significan que el acontecimiento o circunstancia descritos a continuación pueden o no tener lugar, y que la descripción incluye casos en los que dicho acontecimiento o circunstancia tiene lugar y otros en los que no.

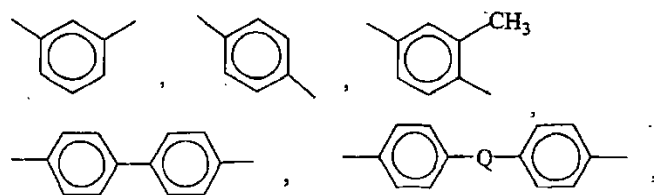
Las resinas de poliimida sulfona según la presente invención comprenden unidades estructurales de fórmula general (I)

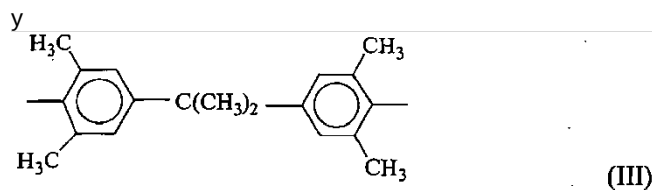
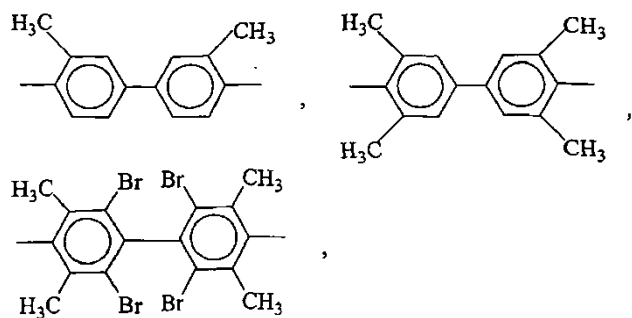


donde a es más de 1, típicamente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1.000 o más, y más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500; y V es un conector tetraivalente sin limitación alguna, siempre que el mismo no impida la síntesis o la utilización de la poliimida sulfona. Entre los conectores adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos: (a) grupos monocíclicos o policíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que tienen entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 átomos de carbono; (b) grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que tienen entre 1 y aproximadamente 30 átomos de carbono; o combinaciones de los mismos. Los conectores preferidos comprenden de manera no limitativa, radicales aromáticos tetraivalentes de fórmula (II), tales como

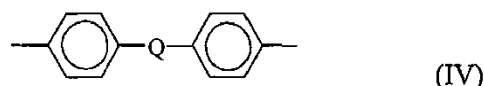


en los que W, en algunas formas de realización, es un resto divalente seleccionado de entre el grupo formado por -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C_yH_{2y}- (donde y es un entero comprendido entre 1 y 5) y derivados halogenados de los mismos, incluidos grupos perfluoroalquilenos o un grupo de fórmula -O-D-O-, en los que los enlaces divalentes de -O- o del grupo -O-D-O- están situados en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4', y en los que D comprende radicales divalentes de fórmula (III). A menudo los grupos que no presentan protones bencílicos resultan preferidos por su mayor estabilidad en estado de fusión.



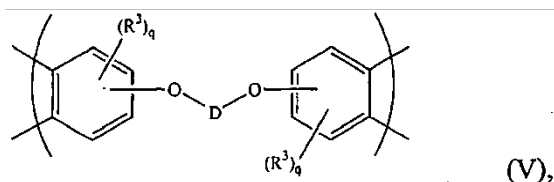


En la fórmula (I), R puede ser, aunque no se limita a los mismos, radicales orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos, tales como: (a) radicales hidrocarburos aromáticos que tienen entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20 átomos de carbono, y derivados halogenados de los mismos; (b) radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada que tienen entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 átomos de carbono; (c) radicales cicloalquilenos que tienen entre aproximadamente 3 y aproximadamente 20 átomos de carbono, o (d) radicales divalentes de fórmula general (IV)



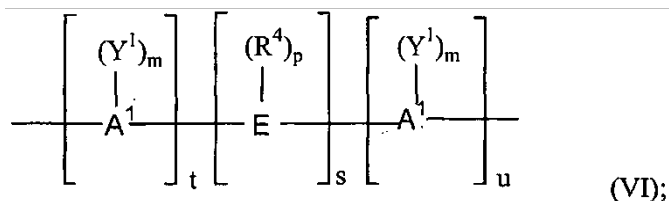
en la que Q puede ser, aunque no se limita a los mismos, un resto divalente seleccionado de entre el grupo formado por -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, C₆H₄- (donde y es un entero comprendido entre 1 y 5) y derivados halogenados de los mismos, incluidos grupos perfluoroalquilenos. En algunas formas de realización particulares, R está esencialmente desprovisto de hidrógenos bencílicos. En otra forma de realización particular, la poliimida sulfona es una polieterimida sulfona y R también contiene enlaces arilsulfona y/o ariléter, de tal modo que por lo menos el 50% en moles de las unidades repetitivas de cualquier polieterimida sulfona contiene, por lo menos, un enlace ariléter, por lo menos un enlace arilsulfona y por lo menos dos enlaces arilimida.

En otras formas de realización, el grupo enlazante W de los radicales aromáticos tetravalentes de fórmula (II) comprende un grupo de fórmula -O-D-O-, tal como en la fórmula (V):



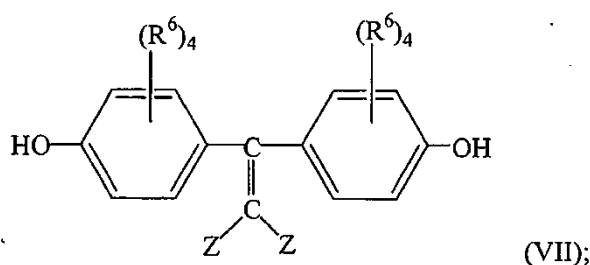
en la que R³ se selecciona de entre el grupo formado por halógeno, fluoro, cloro, bromo, alquilo C₁₋₃₂, cicloalquilo C₁₋₃₂ o alqueniilo C₁₋₃₂; alcoxi C₁₋₃₂ o alqueniilo C₁₋₃₂; o ciano, y "q" tiene un valor comprendido entre 0 y 3. En algunas formas de realización particulares, el valor de "q" es cero.

En la fórmula (V), "D" es un grupo aromático divalente derivado de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi, y presenta la fórmula general (VI):



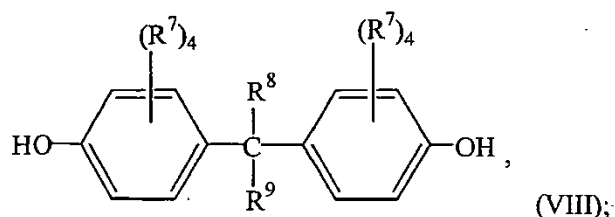
en la que "A¹" representa un grupo aromático que puede ser, aunque no se limita a los mismos, fenileno, bifenileno o naftileno. En algunas formas de realización, "E" puede ser un grupo alquileo o alquilideno, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno e isoamilideno. En otras formas de realización, cuando "E" es un grupo alquileo o alquilideno, también puede consistir en dos o más grupos alquileo o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileo o alquilideno, incluido un enlace aromático, aunque sin limitarse a éste; un enlace de nitrógeno terciario; un enlace éter; un enlace carbonilo; un enlace que contiene silicio, como silano o siloxi; o un enlace que contiene azufre, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, sulfuro, sulfóxido y sulfona; o un enlace que contiene fósforo, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, fosfinilo y fosfonilo. En otras formas de realización, "E" puede ser un grupo cicloalifático, entre cuyos ejemplos no limitativos se incluyen ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, biciclo[2.2.1]hept-2-ilideno, 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-2-ilideno, isopropilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno y adamantilideno; un enlace que contiene azufre, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, sulfuro, sulfóxido o sulfona; un enlace que contiene fósforo, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, fosfinilo o fosfonilo; un enlace éter; un grupo carbonilo; un grupo de nitrógeno terciario; o un enlace que contiene silicio, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, silano o siloxi. R⁴, independientemente en cada caso, comprende un grupo hidrocarburo monovalente que puede ser, aunque no se limita a los mismos, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo. En diversas formas de realización, un grupo hidrocarburo monovalente de R⁴ puede estar sustituido con halógeno, particularmente fluorosustituido o clorosustituido, por ejemplo como en el grupo dihaloalquilideno de fórmula C=CZ₂, en el que cada Z es hidrógeno, cloro o bromo, con la condición de que por lo menos un Z sea cloro o bromo; y mezclas de los restos anteriores. En una forma de realización particular, el grupo dihaloalquilideno es un dicloroalquilideno, particularmente un grupo gem-dicloroalquilideno. Y¹, independientemente en cada caso, puede ser un átomo inorgánico, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, los halógenos (flúor, bromo, cloro); un grupo inorgánico que contiene más de un átomo inorgánico, incluido el grupo nitro, aunque sin limitarse al mismo; un grupo orgánico, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, un grupo hidrocarburo monovalente, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo, o un grupo oxi, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, los grupos OR⁵, donde R⁵ es un grupo hidrocarburo monovalente, incluidos, aunque sin limitarse a los mismos, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo; siendo necesario únicamente que Y¹ sea inerte frente a los reactivos y las condiciones de reacción utilizados en la preparación del polímero y no se vea afectado por ellos. En algunas formas de realización particulares, Y¹ comprende un grupo halo o un grupo alquilo C₁-C₆. La letra "m" representa cualquier entero desde cero (inclusive) hasta el número de hidrógenos reemplazables en A¹ disponibles para la sustitución; "p" representa un entero desde cero (inclusive) hasta el número de hidrógenos reemplazables en E disponibles para la sustitución; "t" representa un entero igual, como mínimo, a uno; "s" representa un entero igual a cero o uno; y "u" representa cualquier entero, incluido el cero. En algunas formas de realización particulares, "u" es un entero con un valor comprendido entre 0 y aproximadamente 5. En hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos en los que "D" está representado por la fórmula (VI) anterior, cuando está presente más de un sustituyente Y¹, éstos pueden ser idénticos o distintos. Lo mismo se aplica al sustituyente R¹. Donde "s" es cero en la fórmula (VI) y "u" no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente mediante un enlace covalente, sin la intervención de ningún alquilideno u otro puente intermedio. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y¹ en los residuos nucleares aromáticos A¹ se pueden variar en las posiciones orto, meta o para, y los agrupamientos pueden estar en relación vecinal, asimétrica o simétrica, donde dos o más átomos del anillo de carbonos del residuo hidrocarburo están sustituidos por Y¹ y grupos hidroxilo. En algunas formas de realización particulares, los parámetros "t", "s" y "u" tienen cada uno un valor de uno; los dos radicales A¹ son radicales fenileno no sustituidos; y E es un grupo alquilideno, tal como isopropilideno. En algunas formas de realización particulares, los dos radicales A¹ son p-fenileno, aunque los dos pueden ser o-fenileno o m-fenileno, o uno o-fenileno o m-fenileno y el otro p-fenileno.

En algunas formas de realización de hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos, "E" puede ser un grupo alquilideno insaturado. Entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos adecuados de este tipo se incluyen los que presentan la fórmula (VII):



en la que cada R⁶ es independientemente hidrógeno, cloro, bromo o un grupo hidrocarburo monovalente C₁₋₃₀, o un grupo hidrocarbonoxi, cada Z es hidrógeno, cloro o bromo, con la condición de que por lo menos un grupo Z sea cloro o bromo.

Entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituidos también se incluyen los que presentan la fórmula (VIII):

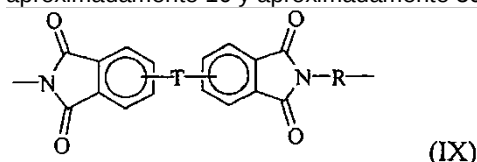


en la que cada R^7 es independientemente hidrógeno, cloro, bromo, o un grupo hidrocarburo monovalente C_{1-30} , o un grupo hidrocarbonoxi, y R^8 y R^9 son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_{1-30} .

En algunas formas de realización de la presente invención, entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos que se pueden utilizar se incluyen los dados a conocer por su nombre o fórmula (genérica o específica) en las patentes US nº 2.991.273, nº 2.999.835, nº 3.028.365, nº 3.148.172, nº 3.153.008, nº 3.271.367, nº 3.271.368 y nº 4.217.438. En algunas formas de realización de la presente invención, entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, 1,4-dihidroxibenceno, 4,4'-oxidifenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)difenol, 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol, 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenilpropano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenilsulfona; dihidroxinaftaleno; 2,6-dihidroxinaftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinoles C_{1-3} -alquilsustituídos; metil resorcinol, catecol, 1,4-dihidroxi-3-metilbenceno; 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 4,4'-dihidroxidifenil; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfóxido, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona y bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)sulfuro. En una forma de realización particular, el hidrocarburo aromático dihidroxisustituído comprende bisfenol A.

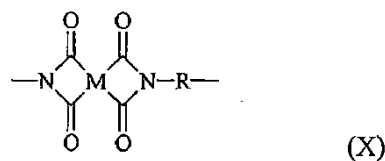
En algunas formas de realización de los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos, cuando el resto "E" es un grupo alquileo o alquilideno, el mismo puede formar parte de uno o más anillos condensados unidos a uno o más grupos aromáticos que presentan un sustituyente hidroxil. Entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos adecuados de este tipo se incluyen los que contienen unidades estructurales de indano, tales como 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol y 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol. Entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos adecuados del tipo que comprende uno o más grupos alquileo o alquilideno como parte de anillos condensados también se incluyen 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobi-1H-indeno]diones, entre cuyos ejemplos ilustrativos se incluyen 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno]-6,6'-diol (a veces designado "SBI"). También se pueden utilizar mezclas que comprenden cualquiera de los hidrocarburos aromáticos dihidroxisustituídos anteriores.

Las resinas de poliimida sulfona preferentes son resinas de polieterimida sulfona que comprenden más de 1, típicamente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1.000 o más, y más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 unidades estructurales de fórmula (IX)

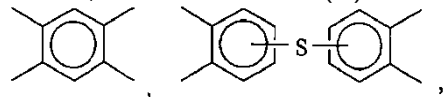


en la que el resto R es tal como se ha definido para la fórmula (I); T es -O- o un grupo de fórmula -O-D-O-, en el que los enlaces divalentes de -O- o del grupo -O-D-O- se encuentran en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4', y en el que D incluye, aunque no se limita a los mismos, radicales divalentes tal como se han definido anteriormente.

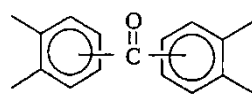
En otras formas de realización, una polieterimida sulfona puede ser un copolímero que, además de las unidades eterimida descritas anteriormente, contiene además unidades estructurales de poliimida de fórmula (X)



en la que R es tal como se ha definido anteriormente para la fórmula (I) y M incluye, aunque sin limitarse a los mismos, radicales de fórmula (XI).



y



Las poliimida sulfonas termoplásticas según la presente invención pueden derivar de reactivos que comprenden una o más diaminas aromáticas, o sus derivados químicamente equivalentes, y uno o más dianhídridos cíclicos de ácidos tetracarboxílicos aromáticos (en adelante, a veces denominados dianhídridos aromáticos), ácidos tetracarboxílicos aromáticos, o sus derivados capaces de formar anhídridos cíclicos. Además, por lo menos una parte de uno o el otro, o por lo menos una parte de cada uno de los reactivos que comprenden diaminas aromáticas y dianhídridos aromáticos, comprende un enlace sulfona. En una forma de realización particular, todos de entre uno u otro, o cada uno de los reactivos que comprenden diaminas aromáticas y dianhídridos aromáticos, comprenden un enlace sulfona. Los reactivos reaccionan y forman polímeros que comprenden enlaces imida cíclicos y enlaces sulfona.

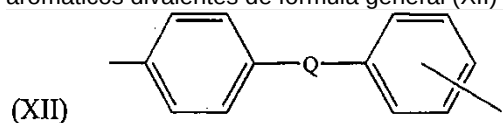
En las patentes US nº 3.972.902 y nº 4.455.410, por ejemplo, se dan a conocer ejemplos de algunos dianhídridos aromáticos específicos y diaminas aromáticas específicas. Entre los ejemplos ilustrativos de dianhídridos aromáticos también se incluyen: dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona, y mezclas de los mismos.

Otros dianhídridos aromáticos útiles son: dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil)propano; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difeniléter; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro; dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de 2-[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]-2-[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro; dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona; dianhídrido de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico; dianhídrido de ácido 3,4,3',4'-benzofenonatetracarboxílico; dianhídrido de ácido 2,3,3',4'-benzofenonatetracarboxílico; anhídrido 3,4,3',4'-oxidiftálico; anhídrido 2,3,3',4'-oxidiftálico; dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico; dianhídrido de ácido 2,3,3',4'-bifeniltetracarboxílico; dianhídrido de ácido 2,3,2',3'-bifeniltetracarboxílico; dianhídrido piromelítico; dianhídrido de ácido 3,4,3',4'-difenilsulfontetracarboxílico; dianhídrido de ácido 2,3,3',4'-difenilsulfontetracarboxílico; dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno; y dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano. Las poliimida sulfonas con unidades estructurales derivadas de mezclas que comprenden dos o más dianhídridos están asimismo comprendidas en el alcance de la presente invención.

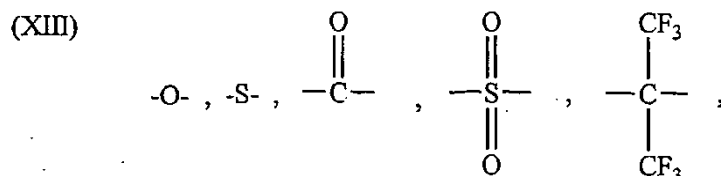
En una forma de realización particular, el dianhídrido aromático utilizado en la síntesis de la composición de poliimida sulfona comprende una composición de bis(éter anhídrido) aromático que comprende, por lo menos, aproximadamente el 90% en moles de dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano o, por lo menos, aproximadamente el 95% en moles de dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano con respecto a los moles totales de dianhídrido presentes. A veces, en adelante, esta composición particular de bis(éter anhídrido) aromático se denomina dianhídrido de bisfenol A, o "BPADA". En otras formas de realización, entre los dianhídridos aromáticos preferentes se incluyen dianhídrido de bisfenol A, dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, anhídrido oxidiftálico y mezclas de los mismos.

En diversas formas de realización, las diaminas aromáticas adecuadas comprenden un radical orgánico divalente seleccionado entre radicales hidrocarburos aromáticos que presentan entre 6 y aproximadamente 24 átomos de carbono y derivados sustituidos de los mismos. En diversas formas de realización, dichos radicales hidrocarburos aromáticos pueden ser monocíclicos, policíclicos o condensados.

En algunas formas de realización, las diaminas aromáticas adecuadas comprenden radicales hidrocarburos aromáticos divalentes de fórmula general (XII)



- 5 en la que el isómero de posición sin asignar alrededor del anillo aromático es meta o para con respecto a Q, y Q es un enlace covalente o un miembro seleccionado de entre el grupo constituido por las fórmulas (XIII):



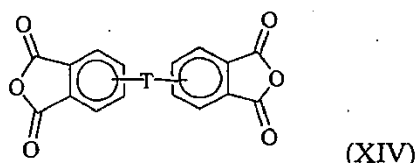
- 10 y un grupo alquileo o alquilideno de fórmula C_yH_{2y} , en la que y es un entero comprendido entre 1 y 5, ambos inclusive. En algunas formas de realización particulares, y toma el valor de uno o dos. Entre los grupos enlazantes ilustrativos se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, metileno, etileno, etilideno, vinilideno, vinilideno sustituido con halógeno e isopropilideno. En otras formas de realización particulares, el isómero de posición sin asignar alrededor del anillo aromático de fórmula (XII) es para con respecto a Q.

- 15 En diversas formas de realización, los dos grupos amino presentes en las diaminas aromáticas están separados por lo menos por dos, y a veces por lo menos por tres, átomos de carbono del anillo. Cuando el grupo o grupos amino están situados en diferentes anillos aromáticos de un resto aromático policíclico, a menudo están separados del enlace directo o del resto enlazante entre dos anillos aromáticos cualesquiera, por lo menos por dos, y a veces por lo menos por tres, átomos de carbono del anillo. En ejemplos ilustrativos no limitativos, las diaminas aromáticas comprenden radicales hidrocarburos aromáticos entre los que se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, fenilo, bifenilo, naftilo, bis(fenilo)-2,2-propano y sus derivados sustituidos. En las formas de realización particulares, los sustituyentes incluyen uno o más grupos halógeno, tales como flúor, cloro o bromo, o mezclas de los mismos; o uno o más grupos de cadena lineal, de cadena ramificada, o cicloalquilo, que presentan de 1 a 22 átomos de carbono, tales como metilo, terc-butilo o mezclas de los mismos. En las formas de realización particulares, los sustituyentes para los radicales hidrocarburos aromáticos, si existen, se seleccionan de entre el grupo formado por halógenos, cloro, éteres, sulfonas, perfluoroalquilo, metilo, t-butilo y mezclas de los mismos. En otras formas de realización particulares, dichos radicales hidrocarburos aromáticos no están sustituidos.

- 30 En algunas formas de realización particulares, entre las diaminas aromáticas adecuadas se incluyen meta-fenilendiamina; para-fenilendiamina, mezclas de meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina; 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina y 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina isoméricas o sus mezclas; bis(4-aminofenil)-2,2-propano; bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano, 4,4'-diaminodifenil, 3,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminodifenil éter (a veces denominado 4,4'-oxidianilina); 3,4'-diaminodifenil éter, 3,3'-diaminodifenil éter, 4,4'-diaminodifenil sulfona, 3,4'-diaminodifenil sulfona, 3,3'-diaminodifenil sulfona, 4,4'-diaminodifenil sulfuro; 3,4'-diaminodifenil sulfuro; 4,4'-diaminodifenil cetona, 3,4'-diaminodifenil cetona, 4,4'-diaminodifenilmetano (comúnmente denominado 4,4'-metilendianilina); 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, 4,4'-bis(3-aminofenoxi)bifenilo, 1,5-diaminonaftaleno; 3,3-dimetilbencidina; 3,3-dimetoxibencidina; bencidina; m-xililendiamina; bis(aminofenoxi)fluoreno, bis(aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, 1,4-bis(4-aminofenoxi)benceno, bis(aminofenoxi)fenilsulfona, bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)sulfona, bis(4-(3-aminofenoxi)fenil)sulfona, diaminobenzanilida, 3,3'-diaminobenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, 2,2'-bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,2'-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluoropropano, 4,4'-bis(aminofenil)hexafluoropropano, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno; 1,2-bis(3-aminofenoxi)etano; 2,4-bis(beta-amino-t-butil)tolueno; bis(p-beta-metil-o-aminofenil)benceno; bis(p-beta-amino-t-butilfenil)éter y 2,4-toluendiamina. También se pueden utilizar mezclas de dos o más diaminas. Las diaminas más preferidas son meta-fenilendiamina y para-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenil sulfona y oxidianilina.

Las diaminas aromáticas preferidas no contienen hidrógenos bencílicos y también contienen enlaces arilsulfona. La diaminodifenil sulfona (DDS), las bis(aminofenoxifenil)sulfonas (BAPS) y las mezclas de las mismas son diaminas aromáticas particularmente preferidas.

Las poliimida sulfonas según la presente invención se pueden preparar por cualquiera de los procedimientos conocidos por los expertos en la materia, incluida, en el caso de las polieterimida sulfonas, la reacción de un bis(éter anhídrido) aromático de fórmula (XIV)

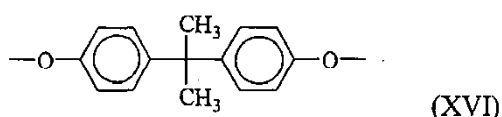


con una diamina orgánica de fórmula (XV)

5 $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ (XV)

en la que R y T se definen tal como se ha descrito anteriormente en las fórmulas (I) y (IX).

10 En una forma de realización particularmente preferida, las resinas de polieterimida sulfona comprenden unidades estructurales según la fórmula (IX), en la que cada R se deriva independientemente de diaminodifenil sulfona o bis(aminofenoxifenil)sulfonas o una mezcla de las mismas y T es un radical divalente de fórmula (XVI)



15 También se pueden utilizar agentes de ramificación en la reacción para preparar poliimida sulfonas. Cuando se preparan copolímeros de polieterimida/poliimida sulfona, se puede utilizar un dianhídrido, tal como anhídrido piromelítico o anhídrido oxidiftálico, en combinación con un bis(éter anhídrido).

20 En algunas formas de realización, las resinas de poliimida sulfona (o resinas de polieterimida sulfona) se pueden preparar por reacción de un monómero de dianhídrido aromático (o monómero de bis(éter anhídrido) aromático) con un monómero orgánico diamínico, estando presentes dichos dos monómeros en cantidades esencialmente equimolares, o estando presente un monómero en la mezcla de reacción en un exceso molar de no más de aproximadamente 0,2, y preferentemente de menos de aproximadamente 0,2, en relación con el otro monómero, o estando presente un monómero en la mezcla de reacción en un exceso molar de no más de aproximadamente 0,1, y preferentemente de menos de aproximadamente 0,1, en relación con el otro monómero, o estando presente un monómero en la mezcla de reacción en un exceso molar de no más de aproximadamente 0,05, y preferentemente de menos de aproximadamente 0,05, en relación con el otro monómero, o estando presente un monómero en la mezcla de reacción en un exceso molar de no más de aproximadamente 0,02, y preferentemente de menos de aproximadamente 0,02, en relación con el otro monómero.

30 Se pueden utilizar monoaminas primarias como protección terminal o terminación de cadena de la poliimida sulfona, por ejemplo, con el fin de controlar el peso molecular. En una forma de realización particular, entre las monoaminas primarias se incluyen monoaminas primarias aromáticas, ejemplos ilustrativos de las cuales son anilina, cloroanilina, perfluorometil anilina, naftil aminas y similares. Las monoaminas primarias aromáticas pueden tener un grupo funcional adicional unido al anillo aromático, como por ejemplo, aunque no se limitan a los mismos, grupos arilo, grupos alquilo, grupos arilalquilo, grupos sulfona, grupos éster, grupos amida, halógenos, grupos alquilo o arilo halogenados, grupos alquiléter, grupos ariléter o grupos arilcetona. El grupo funcional enlazado no debe impedir la función de la monoamina aromática primaria de control del peso molecular de la poliimida sulfona. Son preferentes las monoaminas primarias aromáticas que contienen un grupo funcional seleccionado dentro del grupo formado por

35 hidrógeno, éteres, sulfonas y grupos perfluoroalquilo.

40 También se pueden utilizar anhídridos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, es decir, grupos aromáticos que comprenden un grupo anhídrido cíclico, para controlar el peso molecular de las poliimida sulfonas. Entre los ejemplos ilustrativos se incluyen anhídrido ftálico, anhídridos ftálicos sustituidos, tales como anhídrido cloroftálico, y similares. Dichos anhídridos pueden tener un grupo funcional adicional unido al anillo aromático, entre cuyos ejemplos ilustrativos se incluyen los grupos funcionales descritos anteriormente para las monoaminas primarias aromáticas.

45

50 En algunas formas de realización de la presente invención, el finalizador de cadena de monoamina primaria, por ejemplo la anilina, o el finalizador de cadena de anhídrido de ácido dicarboxílico aromático, por ejemplo el anhídrido ftálico, se puede incorporar a la poliimida sulfona durante la polimerización o como parte del prepolímero antes de la polimerización en estado fundido. En un procedimiento, por ejemplo, el dianhídrido aromático y la diamina aromática se pueden polimerizar en presencia del finalizador de cadena. Alternativamente, se puede añadir un finalizador de cadena cuando la reacción de polimerización se ha completado en más del 90%, o en más del 95%, o en más de aproximadamente el 98%. En otro procedimiento, el finalizador de cadena se puede incorporar a los extremos de la cadena de prepolímero antes de la polimerización en estado fundido. En otro procedimiento, el finalizador de cadena se puede añadir al prepolímero antes de la polimerización en estado fundido. Cualquier finalizador de cadena se puede añadir en una o más de una porción en cualquier procedimiento. En otra forma de realización, un finalizador

55

de cadena de monoamina primaria y un monómero de diamina orgánica se combinan íntimamente y se añaden juntos a una mezcla de reacción en disolvente que comprende un dianhídrido aromático. El finalizador de cadena de monoamina aromática y el monómero de diamina orgánica se pueden combinar íntimamente mediante procedimientos conocidos, entre cuyos ejemplos ilustrativos se incluyen la combinación mediante un mezclador estático o la mezcla en disolvente.

Un aspecto de la presente invención es un procedimiento de preparación de una poliimida sulfona, que comprende la reacción de una diamina aromática, con un peso molecular comprendido entre 100 y 500, con un dianhídrido aromático, con un peso molecular comprendido entre 218 y 1.000, en el que el peso molecular de la poliimida sulfona se controla mediante la adición de un agente de protección terminal de monoamina primaria aromática, con un peso molecular comprendido entre 93 y 250. En otro aspecto de la presente invención, la diamina aromática tiene un peso molecular comprendido entre 108 y 200, y el dianhídrido aromático tiene un peso molecular comprendido entre 300 y 700. Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de preparación de una poliimida sulfona, que comprende la reacción de una diamina aromática con un peso molecular comprendido entre 100 y 500 con un dianhídrido aromático, con un peso molecular comprendido entre 218 y 1.000, en el que el peso molecular de la poliimida sulfona se controla mediante la adición de un agente de protección terminal de anhídrido de ácido dicarboxílico aromático, con un peso molecular comprendido entre 148 y 500.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de preparación de poliimida sulfonas, tal como polieterimida sulfonas, con la estabilidad necesaria para el procesamiento de la masa fundida, de modo que se produzca un cambio en el peso molecular relativamente pequeño durante la fusión y el procedimiento de formación de piezas. Esto exige que el polímero no contenga esencialmente enlaces que reaccionarían en la masa fundida y modificarían el peso molecular. Habitualmente, la presencia de protones bencílicos en las poliimida sulfonas acelera las reacciones que modifican el peso molecular en la masa fundida. Debido al aumento de la estabilidad de la masa fundida del polímero resultante, las poliimida sulfonas con unidades estructurales derivadas de diaminas aromáticas, dianhídridos aromáticos y agentes de protección terminal esencialmente desprovistos de protones bencílicos pueden resultar preferentes en algunas aplicaciones, particularmente las que implican el aislamiento a partir de la masa fundida y el procesamiento en estado fundido tras la polimerización. En el presente contexto, esencialmente desprovisto de protones bencílicos significa que el producto de poliimida sulfona presenta menos del 5% en moles de unidades estructurales, o menos del 3% en moles de unidades estructurales, o menos del 1% en moles de unidades estructurales derivadas de monómeros y/o agentes de protección terminal que contengan protones bencílicos. En una forma de realización particular, esencialmente desprovisto de protones bencílicos significa que el producto de poliimida sulfona tiene un cero por cien en moles de unidades estructurales derivadas de monómeros y/o agentes de protección terminal que contengan protones bencílicos.

Entre los muchos procedimientos adecuados para la preparación de poliimida sulfonas, particularmente polieterimida sulfonas, se incluyen los descritos en las patentes US nº 3.847.867, nº 3.814.869, nº 3.850.885, nº 3.852.242, nº 3.855.178, nº 3.983.093 y nº 4.443.591. Dichas patentes se indican con el propósito de mostrar, a título ilustrativo, procedimientos generales y específicos para la preparación de poliimida sulfonas. Los procedimientos conocidos para la preparación de poliimida sulfonas se incluyen en el alcance de la presente invención. En una forma de realización particular, las poliimida sulfonas se pueden preparar por un proceso de polimerización en estado fundido. En general, las polimerizaciones en estado fundido se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 400°C y disponiendo la eliminación del agua de polimerización.

En otra forma de realización particular, las poliimida sulfonas se pueden preparar en un proceso con disolvente. Típicamente, la polimerización en disolvente se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C. Resultan preferentes los disolventes con un punto de ebullición mayor de aproximadamente 150°C a presión atmosférica. Habitualmente, dicho punto de ebullición elevado permite que la reacción de polimerización se lleve a cabo a una temperatura más alta, lo que mejora la velocidad de reacción y facilita la reacción de diaminas menos nucleófilas, tales como la diaminodifenil sulfona. Habitualmente, la temperatura elevada también permite que el polímero permanezca en solución, lo que facilita la obtención de pesos moleculares más altos. A menudo, un polímero de peso molecular alto proporciona mejores propiedades mecánicas en los artículos formados a partir de resinas de poliimida sulfona.

Resultan preferentes los disolventes con un punto de inflamación mayor de aproximadamente 70°C, medido por el procedimiento de prueba en vaso cerrado, a fin de reducir la probabilidad de inflamación. Los disolventes más preferentes son los que presentan un punto de inflamación, o una temperatura de autoignición, mayor de 100°C. Los puntos de inflamación se conocen o se pueden medir por procedimientos conocidos, como por ejemplo, por la prueba en vaso cerrado según se describe en los procedimientos ASTM D93 y D56. El punto de inflamación se puede medir por la prueba en vaso abierto según el procedimiento ASTM D310.

Los disolventes con un índice de polaridad mayor o igual a 2,3 resultan preferentes por su capacidad de disolver los reactivos de dianhídrido aromático y diamina aromática, así como la resina de poliimida sulfona resultante, con lo que se facilita la agitación, el bombeo y la manipulación de la solución de polímero. Las polaridades de los disolventes son conocidas o se pueden medir por procedimientos conocidos, como por ejemplo los descritos en L. R. Snyder, J. of Chromatographic Sci., vol. 16, pág. 223-234 (1978).

Entre los ejemplos de disolventes adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, compuestos aromáticos halogenados, clorobenceno, diclorobenceno, orto-diclorobenceno (ODCB), bromobenceno, nitrobenzono, difenil sulfonas, ariléteres, difenil éteres, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, hexametilfosforamida, benzonitrilo, piridina, pirrol, sulfolano, benzoato de metilo, compuestos aromáticos alcoxi, anisol, fenetol, veratrol y similares. También se pueden utilizar mezclas de disolventes.

Entre los disolventes preferentes se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, nitrilos aromáticos y mezclas de los mismos. A menudo, los disolventes que son líquidos a temperatura ambiente resultan preferentes porque son fáciles de manipular.

A menudo resulta ventajoso utilizar catalizadores durante la polimerización de las poliimida sulfonas. Son ejemplos de catalizadores las sales de metales alcalinos de compuestos oxigenados, tal como se describe en la patente US nº 4.324.882, o las sales de ácido carboxílico de metal alcalino o de cinc, tal como se describe en la patente US nº 4.293.683. Un catalizador preferente es el fenilfosfinato de sodio, también conocido como sal sódica del ácido fenilfosfínico. La cantidad de catalizador puede variar mucho, por ejemplo, entre 10 y 5.000 ppm con respecto al peso de polímero.

Habitualmente, las resinas de poliimida sulfona, y particularmente las polieterimida sulfonas según la presente invención, tienen un índice de fluidez comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 gramos por minuto (g/min), medido por el procedimiento ASTM D1238 a 337°C utilizando un peso de 6,6 kilogramos (kg). En una forma de realización preferente, las resinas de poliimida sulfona tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) comprendido entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 150.000 daltons, medido por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno en cloruro de metileno como disolvente. Las resinas de poliimida sulfona preferentes, y particularmente las resinas de polieterimida sulfona, tienen un Mw comprendido entre 10.000 y 85.000 daltons. Las resinas de poliimida sulfona, y particularmente las resinas de polieterimida sulfona, más preferentes, tienen un Mw comprendido entre 20.000 y 75.000 daltons. Habitualmente, dichas resinas de poliimida sulfona tienen una viscosidad intrínseca mayor de aproximadamente 0,2 decilitros por gramo (dl/g), preferentemente de entre aproximadamente 0,35 y aproximadamente 0,7 dl/g, medida en cloroformo u o-cresol a 25°C. Habitualmente, las resinas de poliimida sulfona según la presente invención tienen una polidispersidad menor de 3,0. Las resinas de poliimida sulfona más preferentes tienen una polidispersidad comprendida entre 2,0 y 2,7. Habitualmente, las resinas de poliimida sulfona, y particularmente las polieterimida sulfonas según la presente invención, tienen una Tg, por lo menos, de 190°C, o mayor de 200°C, o comprendida entre 200°C y 350°C. Las polieterimida sulfonas preparadas por polimerización de BPADA y DDS son particularmente preferentes por su elevada Tg, habitualmente de aproximadamente 248°C, y por su buena capacidad de procesamiento en estado fundido, tal como indican su extrusión y moldeo, que dan lugar a piezas nítidas, sin estrías, huecos ni ráfagas.

Las resinas de poliimida sulfona pueden tener cantidades variables de grupos terminales amina y anhídrido, dependiendo de la cantidad de diamina y dianhídrido que se utiliza en la reacción de polimerización y del grado de compleción de la reacción de polimerización. Una variedad de aminas y anhídridos y/o derivados anhídridos, tales como ácido carboxílico, sales de carboxilato, amidoácidos y sales de amida-carboxilato son ejemplos de posibles grupos terminales. En el presente contexto, se entiende que el término "grupos terminales amina" comprende grupos terminales que son aminas y cualquier grupo terminal relacionado derivado de grupos terminales amina. En el presente contexto, también se entiende que el término "grupos terminales anhídrido" comprende grupos terminales que son anhídridos y derivados anhídridos, tales como ácido carboxílico, sales de carboxilato, amidoácidos y sales de amida-carboxilato. Pueden estar presentes todos los tipos, más de un tipo o esencialmente uno de estos tipos de grupos terminales. En el presente contexto, también se entiende que el término "grupo terminal reactivo" se refiere a cualquiera de los diversos grupos terminales posibles en las poliimida sulfonas que pueden dar lugar a especies volátiles durante el procesamiento térmico. La mayoría de grupos terminales reactivos serán uno o ambos de entre amina y anhídrido. En general, las concentraciones totales de grupos terminales reactivos pueden variar de 1 a menos de 120 miliequivalentes/kilogramo (meq/kg) de resina. En una forma de realización particular, las poliimida sulfonas según la presente invención tienen una concentración total de grupos terminales amina y anhídrido menor de aproximadamente 120 miliequivalentes/kilogramo de resina. En muchas formas de realización, resulta preferente utilizar, por lo menos, un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático o, por lo menos, una monoamina primaria para controlar el peso molecular de la poliimida sulfona. En estos casos, la concentración de los grupos terminales amina y anhídrido será más baja, habitualmente de entre 10 y 120 meq/kg de resina, preferentemente de menos de aproximadamente 60 meq/g; más preferentemente, de entre 10 y 50 meq/kg de resina, aún más preferentemente de menos de aproximadamente 40 meq/g; más preferentemente, de entre 1 y 20 meq/kg de resina, o aún más preferentemente de menos de aproximadamente 20 meq/g de resina.

La concentración de grupos terminales amina y anhídrido se puede analizar por diversos procedimientos valorimétricos y espectroscópicos bien conocidos en la técnica. Entre los procedimientos espectroscópicos se incluyen espectroscopía de infrarrojos, resonancia magnética nuclear, espectroscopía Raman y espectroscopía de fluorescencia. Se describen ejemplos de procedimientos infrarrojos en J. A. Kreuz y otros, J. Poly. Sci. Part A-1, vol. 4, pág. 2.067-2.616 (1966). Se describen ejemplos de procedimientos valorimétricos en Y. J. Kim y otros, Macromolecules, vol. 26, pág. 1.344-1.358 (1993). Puede resultar ventajoso preparar derivados de grupos

terminales de polímero a fin de mejorar la sensibilidad de la medición aplicando variaciones de los procedimientos descritos en K. P. Chan y otros, *Macromolecules*, vol. 27, p. 6.371 (1994) y J. S. Chao, *Polymer Bull.*, vol. 17, p. 397 (1987).

Según la presente invención, la concentración de grupos terminales en el producto de poliimida sulfona se mide en la mezcla de reacción en cualquier momento conveniente durante la síntesis de la poliimida sulfona. Por ejemplo, la concentración de grupos terminales se puede medir en un momento específico, o cuando se ha determinado que el polímero ha alcanzado el peso molecular o la viscosidad pretendidos, o cuando se observa que el agua que se elimina de la reacción disminuye o esencialmente se detiene. Si el análisis muestra que la concentración total de grupos terminales reactivos es mayor de 120 meq/kg, por lo menos uno de entre el monómero de diamina aromática, o el monómero de dianhídrido aromático, o el agente de protección terminal de monoamina primaria, o el agente de protección terminal de anhídrido de ácido dicarboxílico aromático, se pueden añadir a la mezcla de reacción a fin de reducir la concentración total de grupos terminales reactivos a 120 meq/kg o menos. Las etapas de análisis de la concentración de grupos terminales del polímero en la mezcla de reacción y de adición opcional de cierta cantidad de, por lo menos, uno de entre monómeros o agentes de protección terminal a la mezcla de reacción a fin de reducir la concentración de grupos terminales reactivos, se pueden realizar tantas veces como sea necesario para proporcionar una concentración de grupos terminales reactivos menor de 120 meq/kg en el producto polimérico final. En una forma de realización, se analiza la concentración de grupos terminales del polímero de la mezcla de reacción, a continuación se añaden por lo menos uno de entre monómeros o agente de protección terminal a la mezcla de reacción, y luego, después de que haya transcurrido un tiempo suficiente para la reacción adicional, se vuelve a analizar la concentración de grupos terminales del polímero antes de someter el producto a etapas que comprenden su aislamiento a partir de la masa fundida o del disolvente. En otra forma de realización, se analiza la concentración de grupos terminales en el polímero de la mezcla de reacción y, a continuación, éste se somete a etapas que comprenden su aislamiento. En el presente contexto, aislamiento significa aislamiento de la poliimida sulfona sólida con menos de cierta concentración de especies volátiles, incluido el disolvente si el polímero se prepara en solución.

La reacción de polimerización para formar poliimida sulfonas produce agua como subproducto. En concreto, se forma un mol de agua en la reacción del anhídrido con la amina y se forma primero un amidoácido y, finalmente, un enlace imida. Estos grupos amidoácido pueden ser grupos terminales o grupos situados dentro de la cadena polimérica. El agua se puede eliminar de la reacción por cualquier procedimiento conocido. En una forma de realización particular, el agua se elimina de la reacción por destilación o desvolatilización, habitualmente a 50-370°C, y opcionalmente a presión reducida. Cuando la poliimida sulfona se prepara en disolvente, el agua se puede eliminar, en algunas formas de realización, por destilación simple o destilación azeotrópica durante la reacción. Tras la eliminación del agua, la concentración de polímero en el disolvente está comprendida habitualmente entre el 20% y el 60% en peso.

Se alcanzan cantidades bajas de especies volátiles residuales en el producto polimérico final por procedimientos conocidos, por ejemplo, por desvolatilización o destilación. En algunas formas de realización particulares, la mayor parte de cualquier disolvente se puede eliminar del producto polimérico, al igual que cualquier especie volátil residual, por desvolatilización o destilación, opcionalmente a presión reducida. En otras formas de realización particulares, la reacción de polimerización se lleva a un determinado grado de compleción deseado en disolvente y, a continuación, la polimerización se completa esencialmente y la mayoría del agua restante se elimina durante, por lo menos, una etapa de desvolatilización posterior a la reacción inicial en solución. Dicha etapa de desvolatilización se lleva a cabo a una temperatura y durante un tiempo suficientes para completar la reacción de polimerización. En una forma de realización particular, la reacción de polimerización se lleva a cabo hasta un 70-90% de compleción en disolvente y, a continuación, la polimerización se completa esencialmente y la mayoría del agua restante se elimina durante, por lo menos, una etapa de desvolatilización posterior a la reacción inicial en solución. Habitualmente, los aparatos utilizados para desvolatilizar la mezcla de polímero y reducir el disolvente y otras especies volátiles a las bajas cantidades necesarias para una buena capacidad de procesamiento en estado fundido son capaces de llevar a cabo un calentamiento a alta temperatura en vacío con una capacidad de generar rápidamente una gran área para facilitar la eliminación de las especies volátiles. Habitualmente, las secciones de mezclado de dichos aparatos son capaces de suministrar suficiente energía para bombear, agitar y remover la masa fundida de poliimida sulfona amorfa a alta temperatura, que puede llegar a ser muy viscosa, dado que se elimina la mayor parte del disolvente.

Entre los aparatos de desvolatilización adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, evaporadores de película agitada, por ejemplo los fabricados por la empresa LUWA; y desvolatilizadores por extrusión, particularmente extrusoras de doble husillo con múltiples secciones de ventilación, por ejemplo, los fabricados por las empresas Werner Pfleiderer o Welding Engineers. En algunos casos, se pueden utilizar reactores de anillo de disco, en los que una serie de discos metálicos se hacen girar a través de una mezcla viscosa de disolvente y polímero a la vez que se somete la mezcla a vacío, a fin de reducir la cantidad de disolvente a un valor muy bajo. Para obtener cantidades bajas de disolventes polares, de alto punto de ebullición, que pueden tener una fuerte interacción con los grupos polares del polímero, a veces es necesario aplicar diversas etapas de desvolatilización, por ejemplo, dos evaporadores de película agitada en serie o un desvolatilizador por extrusión utilizado en serie con un evaporador de película agitada.

Las poliimida sulfonas según la presente invención, en particular las preparadas en un proceso con disolvente, presentan cantidades bajas de especies volátiles residuales, tales como disolvente residual y/o agua. La poliimida sulfona tiene una concentración de especies volátiles residuales menor de aproximadamente 500 ppm, o menor de aproximadamente 300 ppm, o menor de aproximadamente 200 ppm, o menor de aproximadamente 100 ppm.

A menudo resulta útil filtrar en estado fundido las resinas de poliimida sulfona utilizando técnicas de filtrado en fusión conocidas, a fin de eliminar material extraño, partículas carbonizadas, resina reticulada o impurezas similares. El filtrado en fusión se puede llevar a cabo durante el aislamiento inicial de la resina y la eliminación del disolvente, o en una etapa posterior. En general, resulta preferente un filtrado en fusión con un filtro que presenta un tamaño de poro suficiente para eliminar las partículas con un tamaño mayor o igual a aproximadamente 100 micras.

La resinas de poliimida sulfona según la presente invención se pueden mezclar adicionalmente de forma opcional con sustancias de refuerzo, sustancias de relleno y colorantes, así como con otras resinas. Las fibras de refuerzo y las sustancias de relleno pueden comprender entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 50 por ciento en peso, y preferentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 35 por ciento en peso de la composición, con respecto al peso total de la composición. Las fibras de refuerzo preferentes son vidrio, cerámica y carbono, y generalmente son bien conocidas en la técnica, como lo son sus procedimientos de fabricación.

En una forma de realización, resulta preferente el vidrio, especialmente el que está relativamente desprovisto de sosa. A menudo resultan especialmente preferentes los filamentos fibrosos de vidrio compuestos de vidrio de cal-alumino-borosilicato, también conocido como vidrio "E". Los filamentos se pueden obtener por procedimientos estándares, por ejemplo, por medio de vapor o soplado de aire, soplado de llama y tracción mecánica. Los filamentos preferentes para el refuerzo de plásticos se preparan por tracción mecánica. Para obtener unas propiedades mecánicas óptimas, se necesitan diámetros de fibra comprendidos en un intervalo de 6-20 micras, siendo preferente un diámetro comprendido en un intervalo de 10-15 micras. En la preparación de composiciones de moldeo, es conveniente utilizar la fibra en forma de hebras cortadas con una longitud comprendida entre aproximadamente 3,175 milímetros (mm) y aproximadamente 12,7 mm, aunque también se pueden utilizar mechas. Las fibras pueden tener secciones transversales no redondas. En los artículos moldeados a partir de las composiciones, la longitud de la fibra es habitualmente más corta, presumiblemente debido a la fragmentación de la fibra durante la conformación de la composición. Las fibras se pueden tratar opcionalmente con una variedad de agentes de acoplamiento a fin de mejorar la adhesión a la matriz de resina. Entre los agentes de acoplamiento preferentes se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, silanos funcionalizados con grupos amino, epoxi, amida o mercapto. También se pueden utilizar agentes de acoplamiento organometálicos, por ejemplo, compuestos organometálicos a base de titanio o circonio. Resultan preferentes los recubrimientos de fibra con una elevada estabilidad térmica a fin de evitar la descomposición del mismo, lo que podría provocar la formación de espuma o gas en las composiciones durante el procesamiento a las elevadas temperaturas de fusión necesarias para formar piezas moldeadas con las resinas de la presente invención.

Se pueden utilizar otras sustancias de relleno y agentes de refuerzo solos o en combinación con fibras de refuerzo. Entre los mismos se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos: fibrillas de carbono, mica, talco, barita, carbonato de calcio, wollastonita, vidrio molido, vidrio en copos, cuarzo molido, sílice, zeolitas y perlas o esferas de vidrio macizas o huecas.

Las resinas de poliimida sulfona según la presente invención se pueden mezclar adicionalmente de forma opcional con otras resinas a fin de obtener composiciones con propiedades beneficiosas. Entre los ejemplos de resinas mixtas adecuadas se incluyen, aunque sin limitarse a las mismas, policarbonatos, carbonatos de poliéster, poliarilatos, polisulfonas, sulfonas de poliimida, polieterimida sulfonas, éteres de polifenileno, poliésteres, poliésteres de cristal líquido, poliamidas, poliéter éter cetonas, polieterimididas, sulfuros de polifenileno, poliolefinas, tales como copolímeros de polietileno y etileno con acrilatos y metacrilatos, poliolefinas polifluoradas, tales como un politetrafluoroetileno, y siliconas y copolímeros de silicona. La resina mixta se puede combinar con la resina de poliimida sulfona en cantidades comprendidas entre el 0,3% en peso y el 85% en peso de toda la composición, dependiendo de la resina. En formas de realización más preferentes, la resina mixta se puede añadir a la poliimida sulfona en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 10-70% en peso con respecto al peso de toda la composición.

Las poliimida sulfonas según la presente invención también se pueden combinar opcionalmente con aditivos conocidos, incluidos colorantes como el dióxido de titanio, el sulfuro de cinc y el negro de humo, estabilizantes, tales como fenoles impedidos, aril fosfitos, aril fosfonitos, haluros y tioésteres inorgánicos, agentes de desmoldeo, lubricantes, retardantes de llama, supresores de humo y agentes antigoteo, por ejemplo, los compuestos por polímeros fluorados. También se pueden añadir a la composición fotoestabilizadores de ultravioleta en cantidades eficaces.

Las poliimida sulfonas según la presente invención se pueden mezclar con los componentes opcionales mencionados anteriormente por una variedad de procedimientos que comprenden el mezclado íntimo de los materiales con cualquier aditivo adicional que se desee en la formulación. Dada la disponibilidad de equipos de mezclado en fusión en las instalaciones comerciales de procesamiento de polímeros, habitualmente resultan

preferentes los procedimientos de mezclado en fusión, aunque también es posible llevar a cabo el mezclado en solución. Preferentemente, la temperatura de la masa fundida en los procesos de mezcla en estado fundido se minimiza con el fin de evitar la degradación excesiva de las resinas. A menudo resulta deseable mantener la temperatura de la masa fundida entre aproximadamente 285°C y aproximadamente 370°C, aunque se pueden utilizar temperaturas más elevadas, siempre y cuando se mantenga un tiempo breve de residencia de la resina en el equipo de procesamiento. En algunos casos, la poliimida sulfona combinada, que contiene opcionalmente componentes adicionales, sale del equipo de procesamiento en fusión, tal como una extrusora, a través de pequeños orificios de salida en un troquel, y las hebras resultantes de resina fundida se enfrían haciéndolas pasar a través de un baño de agua. Las hebras frías se pueden cortar en pequeños gránulos para su empaquetado y posterior manipulación.

Con las poliimida sulfonas según la presente invención se pueden formar artículos conformados por una variedad de procesos comunes para la conformación de polímeros fundidos, tales como moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por extrusión y moldeo por inyección asistido por gas. Entre los ejemplos de dichos artículos se incluyen conectores eléctricos, cajas para equipos eléctricos, piezas de motor de automóvil, tomas de luz y reflectores, piezas de motor eléctrico, equipos de distribución de corriente, equipos de comunicación y similares, incluidos los dispositivos que contienen conectores de fijación a presión moldeados. Con las resinas de poliimida sulfona también se pueden preparar películas y láminas.

En muchos casos resulta deseable revestir el artículo conformado, o una parte del artículo, con una superficie metálica. Dicho recubrimiento puede proporcionar blindaje o reflectancia frente a las ondas de radio y electromagnéticas. También puede proporcionar al artículo una vía o superficie conductora de la electricidad. Dicho revestimiento puede ser de cualquier metal; sin embargo, a menudo resultan preferentes la plata, el cobre, el oro, el níquel, el aluminio y el cromo, así como las aleaciones que contienen cualquiera de los anteriores. Los artículos pueden presentar uno o varios revestimientos metálicos que combinen diferentes metales o mezclas de metales. Dicha superficie metálica se puede aplicar mediante técnicas bien conocidas en la técnica, por ejemplo, pulverización catódica, deposición al vacío o metalización sin electricidad.

Sin mayor elaboración, se cree que un experto en la materia puede aplicar la presente invención en toda su extensión haciendo uso de la presente descripción. Los siguientes ejemplos se incluyen a fin de proporcionar orientación adicional a los expertos en la materia para poner en práctica la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye al contenido de la presente solicitud. Por consiguiente, estos ejemplos no pretenden limitar la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas, en ningún aspecto.

Ejemplo 1

Síntesis de polieterimida sulfona: Se cargaron en un recipiente de reacción 490 kg de bisfenol A dianhídrido (BPADA; composición aproximada: 97,6% en moles de BPADA, 2,4% en moles de mono-N-metilimida de BPADA), 245 kg de diaminodifenil sulfona (DDS), 11,0 kg de anhídrido ftálico (PA) con 1.287 litros de o-diclorobenceno (ODCB) y 360 gramos (g) de un catalizador de fenil fosinato de sodio. La mezcla de reacción se calentó a 150-180°C con eliminación de agua. Se analizó el producto para determinar los grupos terminales amina o anhídrido residuales. Se añadió adicionalmente DDS o BPADA a fin de mantener la concentración total de grupos terminales amina y anhídrido por debajo de 20 meq/kg de resina. La reacción se dejó proseguir durante 15 minutos adicionales y se volvió a medir la concentración de grupos terminales. Si es necesario, se pueden realizar correcciones estequiométricas adicionales. La mezcla de reacción se traspasó a un tanque de retención. Dicho tanque se mantuvo a 170°C y se conectó a un sistema de eliminación de disolvente. El disolvente se eliminó mediante dos evaporadores de película agitada en serie a fin de reducir el ODCB a menos de 500 ppm. El polímero fundido se extruyó en hebras, se enfrió en un baño de agua y se cortó a fin de obtener gránulos acabados. El polímero resultante tenía un Mw de aproximadamente 34.000 daltons, una polidispersidad de 2,3 y una Tg de 248°C. Se midió la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (CDB) según el procedimiento ASTM D3418. El polímero se secó durante 3 horas (h) a 160°C y se obtuvieron piezas nítidas sin estrías ni ráfagas por moldeo por inyección a 370°C. Otra porción del polímero se secó y se sometió a extrusión, obteniéndose una película fina sin huecos, agujeros, estrías ni ráfagas.

Ejemplo 2

Síntesis de polieterimida sulfona: Se cargaron en un recipiente de reacción 490 kg de BPADA (composición aproximada: 97,6% en moles de BPADA, 2,4% en moles de mono-N-metilimida de BPADA), 245 kg de diaminodifenil sulfona (DDS) y 11,0 kg de anhídrido ftálico (PA) con 1.287 litros de o-diclorobenceno. La mezcla de reacción se calentó a 150-180°C hasta completar la eliminación de agua. Se comprobó la presencia de grupos terminales amina o anhídrido residuales en el producto. Se añadió adicionalmente DDS o BPADA a fin de mantener la concentración total de grupos terminales amina y anhídrido por debajo de 20 meq/kg de resina. La reacción se dejó proseguir durante 15 minutos adicionales y se volvió a verificar la concentración de grupos terminales. Si es necesario, se pueden realizar correcciones estequiométricas adicionales. La mezcla de reacción se traspasó a un tanque de retención. Dicho tanque se mantuvo a 170°C y se conectó a un sistema de eliminación de disolvente. El

disolvente se eliminó con un evaporador de película agitada en serie con una extrusora de desvolatilización de doble husillo no engranado. El ODCB se redujo a menos de 500 ppm. El polímero fundido se extruyó en hebras, se enfrió en un baño de agua y se cortó a fin de obtener gránulos acabados. El polímero resultante tenía un Mw de aproximadamente 34.000 daltons, una polidispersidad de 2,3 y una Tg de 249°C.

Ejemplo 3

Síntesis de polieterimida sulfona estabilizada: Se cargaron en un recipiente de reacción 490 kg de BPADA (composición aproximada: 97,6% en moles de BPADA, 2,4% en moles de mono-N-metilimida de BPADA), 245 kg de diaminodifenil sulfona (DDS) y 11,0 kg de anhídrido ftálico (PA) con 1.287 litros de o-diclorobenceno. La mezcla de reacción se calentó a 150-180°C hasta completar la eliminación de agua. Se comprobó la presencia de grupos terminales amina o anhídrido residuales en el producto. Se añadió adicionalmente DDS o BPADA a fin de mantener la concentración total de grupos terminales amina y anhídrido por debajo de 20 meq/kg. La reacción se dejó proseguir durante 15 minutos adicionales y se volvió a medir la concentración de grupos terminales. Si es necesario, se pueden realizar correcciones estequiométricas adicionales. Cuando la imidización se completó esencialmente y no se desprendió más agua, se añadieron 1,46 kg de un aril fosfonito, PEPQ de Clairant Co. La mezcla de reacción se traspasó a un tanque de retención. Dicho tanque se mantuvo a 170°C y se conectó a un sistema de eliminación de disolvente. Se eliminó el disolvente mediante dos evaporadores de película agitada en serie a fin de reducir el ODCB a menos de 500 ppm. El polímero fundido se extruyó en hebras, se enfrió en un baño de agua y se cortó a fin de obtener gránulos acabados. El polímero resultante tenía un Mw de aproximadamente 34.000 daltons, una polidispersidad de 2,4 y una Tg de 250°C.

Ejemplo 4

Síntesis de copolímero de poliimida/polieterimida sulfona estabilizado: Se cargaron en un recipiente de reacción 441 kg de BPADA (composición aproximada: 97,6% en moles de BPADA y 2,4% en moles de mono-N-metilimida de BPADA), 25,6 kg de dianhídrido piromelítico (PMDA), 245 kg de diaminodifenil sulfona y 11,0 kg de anhídrido ftálico (PA) con 1.177 litros de o-diclorobenceno. La mezcla de reacción se calentó a 150-180°C hasta completar la eliminación de agua. Se comprobó la presencia de grupos terminales amina o anhídrido residuales en el producto. Se añadió adicionalmente DDS o BPADA a fin de mantener la concentración total de grupos terminales amina y anhídrido por debajo de 20 meq/kg de resina. La reacción se dejó proseguir durante 15 minutos adicionales y se volvió a medir la concentración de grupos terminales. Si es necesario, se pueden realizar correcciones estequiométricas adicionales. Cuando la imidización se completó esencialmente y no se desprendió más agua, se añadieron 1,46 kg de un aril fosfonito. La mezcla de reacción se traspasó a un tanque de retención. Dicho tanque se mantuvo a 170°C y se conectó a un sistema de eliminación de disolvente. Se eliminó el disolvente mediante dos evaporadores de película agitada en serie a fin de reducir el ODCB a menos de 500 ppm. El polímero fundido se extruyó en hebras, se enfrió en un baño de agua y se cortó a fin de obtener gránulos acabados. El polímero resultante tenía un Mw de aproximadamente 34.000 daltons, una polidispersidad de 2,3 y una Tg de 258°C. El polímero se moldeó por inyección a 370°C, obteniéndose piezas sin estrías ni ráfagas.

Los productos de resina de los ejemplos 1 a 4 se filtraron adicionalmente en estado fundido con una extrusora de husillo simple provista de un filtro de 80 micras, se extruyeron en forma de hebras y éstas se enfriaron y se cortaron en gránulos. Dichos gránulos se secaron durante 3 horas a 160°C y a continuación se moldearon por inyección a 370-390°C para formar piezas. En las piezas moldeadas, la resina mostró menos del 30% de variación en el peso molecular y el flujo de masa fundida medido a 367°C. Las piezas moldeadas no presentaban estrías ni ráfagas.

Ejemplo 5

Síntesis de polieterimida sulfona con grupos terminales reactivos: Se sintetiza una polieterimida sulfona tal como se ha descrito en el ejemplo 2, excepto que el análisis inicial muestra grupos terminales amina o anhídrido residuales y no se añade ningún monómero adicional para corregir la estequiometría. El polímero aislado muestra una concentración total de grupos terminales amina y anhídrido mayor de 40 meq/kg de resina. El polímero se convierte en gránulos y se moldea por inyección a 370°C para obtener piezas. Dichas piezas moldeadas presentan estrías o ráfagas.

Ejemplo 6

Síntesis de polieterimida sulfona que contiene disolvente residual: Se sintetiza una polieterimida sulfona tal como se ha descrito en el ejemplo 2, y el disolvente se elimina con un evaporador de película agitada en serie con una extrusora de desvolatilización de doble husillo no engranado. La eficiencia de desvolatilización es tal que la cantidad de ODCB que permanece en el polímero es mayor de 500 ppm. El polímero se convierte en gránulos y se moldea por inyección a 370°C para obtener piezas. Dichas piezas moldeadas presentan estrías o ráfagas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una resina de polieterimida sulfona, que comprende las etapas siguientes:

- 5 hacer reaccionar un dianhídrido aromático, una diamina aromática y por lo menos un agente de protección terminal seleccionado de entre el grupo que consiste en anhídridos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y monoaminas primarias, en un disolvente con un índice de polaridad mayor o igual a 2,3 y un punto de ebullición mayor o igual a 150°C, en el que el dianhídrido, o bien la diamina, o ambos comprenden un enlace sulfona;
- 10 analizar la concentración del grupo terminal reactivo de la polieterimida sulfona antes de eliminar el disolvente, y opcionalmente añadir por lo menos uno de entre un dianhídrido aromático o una diamina aromática o un agente de protección terminal de monoamina primaria o un agente de protección terminal de anhídrido de ácido dicarboxílico aromático,
- 15 y
 eliminar dicho disolvente mediante un procedimiento seleccionado de entre el grupo que consiste en: evaporación de película agitada, extrusión desvolatilizante, evaporación en anillo de disco y combinaciones de las mismas;
- 20 en el que la resina de polieterimida sulfona resultante presenta una Tg entre 200°C y 350°C, una concentración de especies volátiles residuales inferior a 500 ppm y una concentración total de grupos terminales reactivos inferior a 120 miliequivalentes/kilogramo de resina.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dianhídrido aromático comprende dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dianhídrido aromático comprende dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano y dianhídrido piromelítico.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dianhídrido aromático comprende por lo menos uno de entre anhídrido 3,3',4,4'-oxidiftálico o anhídrido 2,3,3',4'-oxidiftálico.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la diamina aromática comprende por lo menos una de entre diaminodifenil sulfona o bis(aminofenoxifenil)sulfona.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de hacer pasar la polieterimida sulfona resultante a través de un filtro menor o igual a 100 micras.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las unidades estructurales de la polieterimida sulfona se encuentran esencialmente exentas de protones bencílicos.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade por lo menos uno de entre un dianhídrido aromático o una diamina aromática o un agente de protección terminal de monoamina primaria, o un agente de protección terminal de anhídrido de ácido dicarboxílico aromático, y se vuelve a analizar la concentración del grupo terminal reactivo de la polieterimida sulfona.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina de polieterimida sulfona resultante presenta una concentración total de grupo terminal reactivo menor de 60 miliequivalentes/kilogramo de resina.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina de polieterimida sulfona resultante presenta una concentración total de grupo terminal reactivo comprendida entre 1 y 20 miliequivalentes/kilogramo de resina.
11. Resina de polieterimida sulfona producida mediante el procedimiento según la reivindicación 1, y que comprende unidades estructurales derivadas de: (i) un dianhídrido aromático seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano, dianhídrido piromelítico, anhídrido oxidiftálico y mezclas de los mismos; (ii) una diamina aromática que comprende por lo menos uno de entre diaminodifenil sulfona o bis(aminofenoxifenil)sulfona; y (iii) un agente de protección terminal seleccionado de entre el grupo que consiste en anilina, cloroanilinas, perfluorometil anilinas, naftil aminas, anhídrido ftálico y anhídrido cloroftálico;
- 55 12. Resina de polieterimida sulfona producida mediante el procedimiento según la reivindicación 1, y que comprende unidades estructurales derivadas de: (i) un dianhídrido aromático seleccionado de entre el grupo que consiste en dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano, dianhídrido piromelítico, anhídrido oxidiftálico y mezclas de los mismos; (ii) una diamina aromática que comprende por lo menos uno de entre diaminodifenil sulfona o bis(aminofenoxifenil)sulfona; y (iii) un agente de protección terminal seleccionado de entre el grupo que consiste en anilina, cloroanilinas, perfluorometil anilinas, naftil aminas, anhídrido ftálico y anhídrido cloroftálico;
- 60 en la que la resina presenta una temperatura de transición vítrea entre 200°C y 350°C, una concentración de especies volátiles residuales menor de 500 ppm y una concentración total de grupos terminales reactivos menor de 120 miliequivalentes/kilogramo de resina.