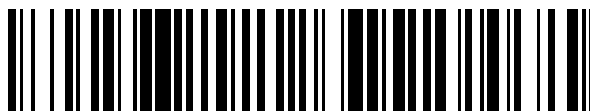


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 760**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/44** (2006.01)  
**C08K 9/04** (2006.01)  
**C08L 79/08** (2006.01)  
**C08K 3/34** (2006.01)  
**C08K 5/19** (2006.01)  
**C08K 5/3432** (2006.01)  
**C08K 5/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2007 E 07812297 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2032610**

54 Título: **Procedimientos de preparación de compuestos polímero-arcilla orgánica y artículos derivados de los mismos**

30 Prioridad:

**26.06.2006 US 805821 P**  
**20.06.2007 US 945150 P**  
**21.06.2007 US 766456**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2013**

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)**  
**Plasticslaan 1**  
**4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**CHAN, KWOK PONG;**  
**ODLE, ROY RAY;**  
**HALL, DAVID BRUCE;**  
**MAXAM, JOHN LESTER;**  
**STELLA, ALBERT SANTO;**  
**GENOVÈSE, SARAH ELIZABETH;**  
**MULLEN, TARA J.;**  
**WHITE, JAMES MITCHELL y**  
**HAGBERG, ERIK**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 432 760 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

Procedimientos de preparación de compuestos polímero-arcilla orgánica y artículos derivados de los mismos.

5 **Campo**

La presente invención se refiere a los procedimientos para preparar compuestos polímero-arcilla orgánica y a las utilidades de dichos compuestos, por ejemplo, en la formación de una película moldeada con disolvente. La presente descripción también describe una película moldeada con disolvente que comprende una poliimida y procedimientos para la fabricación de dichos artículos. La película está formada por la polimerización de un componente de dianhídrido y un componente de diamina, y tiene una Tg comprendida entre 180°C y 450°C, específicamente 190°C o mayor, y en la que la película tiene: a) un CET inferior a 70 ppm/°C, específicamente menos de 60 ppm/°C, b) un espesor entre 0,1 micrómetros y 250 micrómetros, específicamente de 5 a 250 micrómetros; y, c) contiene menos de 5% en peso de disolvente residual.

15

**Antecedentes de la invención**

Las hojas y películas termoplásticas tienen una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, las películas y las hojas termoplásticas pueden encontrarse en aplicaciones de automoción, aplicaciones electrónicas, aplicaciones militares, electrodomésticos, equipos industriales y muebles.

20

Una utilización importante de las películas es su utilización como sustratos, o recubrimientos, en aplicaciones de circuitos flexibles. Con el fin de servir para esta función una nueva película debe cumplir con dos requisitos críticos para sustratos de circuitos flexibles, es decir, coeficiente de expansión térmica (CET) bajo y la capacidad de supervivencia a alta temperatura (sobre todo cuando se emplea una etapa de fabricación a alta temperatura).

25

El CET bajo es necesario que corresponda, tan estrechamente como sea posible, con el CET de cobre (CET = 17 ppm/°C). Esto evita que la película se enrolle tras el cambio de temperatura cuando la película es un sustrato para una capa de cobre, o rastros de circuito de cobre. El CET bajo también evita cambios de dimensión desigual entre el cobre y las capas de sustrato tras el ciclo térmico, lo que aumenta la vida útil del circuito flexible final por reducción de la tensión y la fatiga en los rastros de cobre estampados. En otras palabras, las propiedades de las placas de circuitos flexibles se benefician cuando su sustrato de película y la capa metálica conductora aplicada se expanden y contraen en la misma proporción. Cuando estas capas no se expanden y se contraen en misma proporción pueden y hacen surgir problemas de adhesión y orientación de las capas. Mientras que una CET inferior a 70 ppm/°C, en concreto inferior a 60 ppm/°C, aún más específicamente inferior a 30 ppm/°C permitirá una baja deformación tras el ciclo térmico y es un objetivo común, se obtendrán mejores resultados cuanto más se aproxime el CET de la película al CET del cobre.

30

35

El CET se examina por ATM o análisis termomecánico. El cambio de dimensión de una muestra de película se determina en función de la temperatura, y a partir de la pendiente de este cambio, se calcula el CET. Típicamente, el CET debe medirse para el intervalo de temperatura que se espera que la película experimente durante el tratamiento de circuito flexible. Un intervalo de temperatura de 20 a 250°C es un intervalo de temperatura razonable para la determinación del CET.

40

La capacidad de supervivencia a alta temperatura también puede ser una propiedad importante para la película de sustrato para sobrevivir al proceso de soldadura durante la fabricación del circuito flexible. La película debe presentar capacidad de supervivencia durante cortos períodos a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 260°C para los nuevos procesos de soldadura sin plomo. La prueba habitual de capacidad de supervivencia de la temperatura es la prueba de flotador con soldadura, donde un pequeño trozo de película está fijado a un tapón de corcho y se sumerge durante 10 segundos en soldadura fundida. Se retira a continuación la película, se limpia la soldadura, y se examina la película. Si existe alguna deformación visible o formación de burbujas, la película no pasa la prueba. Aunque no existe un espesor estándar para esta prueba, se puede señalar el espesor mínimo con el que la película pasa la prueba del flotador con soldadura. Las temperaturas de 260°C y 288°C son temperaturas normales del flotador con soldadura para soldaduras eutéctica con plomo y sin plomo, respectivamente.

50

55

Los requisitos de CET bajo y resistencia a alta temperatura para sustratos de circuitos flexibles se han abordado mediante la utilización de películas de poliimida. Muchas películas de poliimida (PI) comerciales tienen una temperatura de transición vítrea elevada (superior a 350°C), y se pueden reticular parcialmente, proporcionando una capacidad de supervivencia a la temperatura excepcional. Las moléculas de polímero en estas películas se tensan ligeramente a medida que se producen, lo que lleva a la alineación de las moléculas de polímero y proporcionando películas de PI con CET bajo. Dado que las películas nunca experimentan temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea (Tg) del material, la tensión nunca puede relajarse y las películas son de dimensiones estables a las temperaturas de fabricación flexible.

60

A medida que se utilizan hojas y películas termoplásticas en una serie de aplicaciones cada vez más amplia está creciendo la necesidad de láminas y películas termoplásticas que pueden resistir temperaturas elevadas durante

65

períodos de tiempo adecuados y sin degradación sustancial. Hay una continua necesidad de películas que tengan: a) un CET inferior a 70 ppm/°C, específicamente inferior a 30 ppm/°C y tan próximo al CET del cobre como sea técnicamente posible, y b) una alta capacidad de supervivencia térmica.

## 5 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos de preparación de compuestos polímero-arcilla orgánica y artículos derivados de los mismos, tales como láminas y películas termoplásticas según las reivindicaciones 1 y 9. Las láminas y películas que son útiles en una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo en aplicaciones para automoción, aplicaciones electrónicas, aplicaciones militares, electrodomésticos, equipos industriales y muebles.

En otra forma de realización, un artículo comprende un compuesto polímero-arcilla orgánica preparado por los procedimientos anteriores.

## 15 Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra imágenes al microscopio electrónico de transmisión (MET) de nanosilicatos modificados expuestos a ultrasonidos en veratrol y puestos en suspensión en varias polieterimidias.

La figura 2 muestra imágenes al MET de nanosilicatos modificados expuestos a ultrasonidos en varios disolventes y puestos en suspensión en varias polieterimidias.

La figura 3 muestra imágenes al MET de nanosilicatos modificados expuestos a ultrasonidos en varios disolventes y puestos en suspensión en diversas polieterimidias.

La figura 4 muestra imágenes al MET que ilustran la equivalencia de exfoliación entre las vías de aislamiento por desvolatilización y precipitación.

La figura 5 muestra una comparación por MET de nanosilicato modificado con cumilo expuesto a ultrasonidos en un generador de ultrasonidos de celda de flujo y un generador de ultrasonidos de tipo sonda.

## Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, una "película" es una sección plana de resina termoplástica o de otro material que es sumamente fina en comparación con su longitud y anchura.

El término "moldeada" se refiere a un proceso de moldeo o moldeado en el que se hacen impresiones con materiales fluidos o fundidos como por vertido en un molde o sobre una hoja con endurecimiento o fraguado de dicho material en dicho molde o sobre dicha lámina.

Una "película moldeada con disolvente" es una película formada mediante el moldeado de fluidos en una superficie de moldeado para formar una lámina o página con eliminación del disolvente del líquido fundido.

Todos los ensayos ASTM y los datos proceden de la edición de 1991 del Annual Book of ASTM Standards a menos que se indique lo contrario.

El "coeficiente de expansión térmica" es el incremento en volumen de una unidad de volumen de polímero para un aumento de la temperatura de 1°C a presión constante. En el contexto de la presente invención se realizaron mediciones de CET por análisis termomecánico (ATM) con un ritmo de aumento térmico de 5°C/minuto. Las dimensiones de la muestra de ensayo fueron 23 mm de longitud por 5 mm de ancho. Las muestras de ensayo se sometieron a un primer calentamiento desde 0°C a 250°C a un ritmo de calentamiento de 5°C/min y se determinaron los valores de CET bajo una fuerza de 0,05 Newtons desde la pendiente del cambio de longitud en el intervalo de temperatura de 30°C a 200°C.

La "resistencia química" es la capacidad de los materiales sólidos para resistir daños por la reactividad química o acción de disolventes, y puede determinarse según el ensayo ASTM D543-06.

"Constante dieléctrica" (constante de permitividad): entre dos cuerpos cargados eléctricamente existe una fuerza (atracción o repulsión) que varía en función de la fuerza de las cargas,  $q_1$  y  $q_2$ , la distancia entre los cuerpos,  $r$ , y una característica del medio de separación de los cuerpos (dieléctrico) conocida como constante dieléctrica,  $\epsilon$ . Esta fuerza viene dada por la ecuación:  $F = q_1 \cdot q_2 / (\epsilon \cdot r^2)$ .

El "módulo de elasticidad" (módulo de flexión) es la relación, dentro del límite elástico, de la fuerza aplicada en las fibras más externas de una muestra de la prueba en tres puntos, elasticidad estática, a la fuerza calculada en las fibras más externas, y puede determinarse según el ensayo ASTM D790 o D790M.

La "resistencia a la elasticidad" (módulo de elasticidad de rotura) es la fuerza máxima calculada en las fibras más externas de una barra de ensayo sometida a una carga en tres puntos en el momento de agrietamiento o rotura. Para la medición de esta propiedad se utilizan ampliamente el ensayo ASTM D 790 y D 790M. Para la mayoría de los plásticos, la resistencia a la flexión es por lo general sustancialmente mayor que la resistencia a la tracción convencional.

La "transición vítrea" es un cambio reversible que se produce en un polímero amorfo o en las zonas amorfas de un polímero parcialmente cristalino cuando se calienta desde una temperatura muy baja en un determinado intervalo, peculiar para cada polímero, que se caracteriza por un cambio más bien repentino desde un estado duro, vítreo o quebradizo a un estado flexible o elastomérico. Las propiedades físicas tales como el coeficiente de expansión térmica, el calor específico y la densidad, experimentan por lo general cambios en sus derivados de temperatura al mismo tiempo. Durante la transición, las cadenas moleculares, normalmente enrolladas, enredadas e inmóviles a las temperaturas más bajas, resultan libres para girar y deslizarse una sobre otra.

La "temperatura de transición vítrea" (Tg) es el punto medio aproximado del intervalo de temperaturas en el que se produce la transición vítrea. La Tg no es evidente (como un punto de fusión), y se detecta por cambios, con aumento de la temperatura, en las propiedades secundarias, como la velocidad de cambio con la temperatura del volumen específico o de propiedades eléctricas o mecánicas. Por otra parte, la Tg observada puede variar significativamente con la propiedad específica elegida para la observación y en los detalles experimentales, tales como el ritmo de calentamiento o la frecuencia eléctrica. Una Tg divulgada por lo tanto debería apreciarse como una estimación. Las estimaciones más fiables se obtienen normalmente a partir de la pérdida máxima en las pruebas dinámico-mecánicas o a partir de datos dilatométricos. En el contexto de la presente invención, la temperatura de transición vítrea (Tg) se determina por el punto máximo de la curva delta bronceada. La Tg puede determinarse también por la inflexión del rastro de la DSC (calorimetría diferencial de barrido) (Prueba ASTM D3148).

La "temperatura de fusión" (en adelante identificada por su símbolo "T<sub>m</sub>") es la temperatura a la cual la energía térmica en un material sólido es suficiente para superar las fuerzas intermoleculares de atracción en la red cristalina de modo que la red se rompe y el material se vuelve líquido, es decir, se funde. Según la presente invención, la T<sub>m</sub> se mide según la prueba ASTM D3148.

La "viscosidad en estado fundido" es la resistencia a la cizalladura en una resina fundida, cuantificada como el cociente de la tensión de cizallamiento dividida por la velocidad de cizallamiento en cualquier punto en el material fluido. La viscosidad de elongación, que interviene en el dibujo de materiales extruidos, se define de manera análoga. En los polímeros, la viscosidad depende no sólo de la temperatura y, con menos fuerza, de la presión, sino también del nivel de tensión de cizallamiento (o velocidad de cizallamiento). En el contexto de la presente invención la viscosidad en estado fundido se determina en 380°C, medida por reología capilar según la norma ASTM D3835.

La "absorción de humedad" es la recogida de vapor de agua por un material tras la exposición durante un intervalo de tiempo definido en un ambiente de humedad y temperatura especificadas. No existe ningún ensayo ASTM para esta propiedad. La absorción de humedad a 50% de humedad relativa y por inmersión en agua se mide por el aumento de peso.

El "módulo de tracción" o el "módulo de elasticidad" es la relación de la tensión de tracción nominal a la elongación correspondiente por debajo del límite proporcional del material. El ensayo ASTM aplicable es el D638.

La "resistencia a la tracción" es la tensión nominal máxima mantenida por una muestra de ensayo que es impulsada desde ambos extremos, a una temperatura especificada y a una velocidad de estiramiento especificada. Cuando la tensión nominal máxima se produce en el límite de elasticidad se denominará resistencia a la tracción en el límite elástico. Cuando se produce en rotura, se denominará resistencia a la tracción en rotura. El ensayo ASTM para plásticos es el D638 (métrico, D638M). La unidad del SI de resistencia a la tracción es el pascal (N/m<sup>2</sup>).

La "arcilla orgánica" se refiere a un nanosilicato (también conocido como una nanoarcilla) que se ha sometido a intercambio iónico para sustituir a los iones metálicos por cationes orgánicos. Las arcillas orgánicas, como se utilizan en la presente memoria incluyen los términos nanoarcilla modificada con compuestos orgánicos, nanoarcilla modificada, arcilla modificada, silicato modificado, nanosilicato modificado, nanocompuesto, y nanocarga modificada.

El "modificador" se refiere a los cationes orgánicos, incluyendo cationes orgánicos de polímeros, que pueden intercambiar iones con los iones metálicos de una nanoarcilla para formar una arcilla orgánica.

La separación de exposición o separación d es la distancia entre los diferentes microplacas que componen una nanoarcilla o arcilla orgánica. Los cambios en el espacio de exposición parecen ser dependientes de la composición de la arcilla orgánica y el disolvente.

"Intercalar" se refiere a un proceso por el que la separación d aumenta por la incorporación de un modificador, disolvente, o un polímero entre las placas. Una nanoarcilla modificada tiene una separación d que es mayor que el de la misma nanoarcilla no modificada.

"Exfoliar" se refiere a la separación completa de las placas que conforman la estructura de la arcilla. A veces existe una exfoliación incompleta a estructuras más pequeñas que tienen varias placas que se denominan tactoides.

5 La "solución de ácido poliámico" (también conocido como (ácido poli-amida, poli(ácido ámico), ácido ámico, poli (de ácido amida) o poli(amida-ácido)) es una solución que contiene unidades de ácido ámico que tienen la capacidad para reaccionar con restos orgánicos circundantes para formar grupos imida.

10 La "poliimida" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a polímeros que comprenden grupos funcionales de repetición de imida, y opcionalmente grupos funcionales adicionales, tales como amidas y/o éteres. "Poliimida" por consiguiente incluye dentro de su alcance imidas de poliamida y polieterimidas.

El término "inertizado" significa que la atmósfera en un recipiente se reemplaza por un gas inerte, tal como nitrógeno.

15 "Reciclo" significa que la totalidad o una parte del polímero según la presente invención se puede volver a utilizar para la utilidad original para la que se hizo el polímero. Por ejemplo, si la utilización original del polímero es como película moldeada con disolvente para una placa de circuito flexible, la totalidad o parte del polímero puede reciclarse y redisolverse en un disolvente con o sin la utilización de monómero o polímero adicional. Reciclo también puede significar que el polímero vuelva a reutilizarse ya sea en parte o completamente por otro procedimiento de  
20 reprocesamiento en otra utilidad como por ejemplo una parte moldeada por inyección.

25 Cuando las unidades estructurales de los restos químicos se dice que proceden formalmente de un resto precursor en la presente memoria, no hay una limitación implícita en la reacción química real que pueda utilizarse para producir el resto químico. Por ejemplo, cuando un resto químico tal como una polieterimida se dice que tiene unidades estructurales procedentes formalmente de un dianhídrido y una diamina, entonces cualquier procedimiento conocido puede utilizarse para preparar la polieterimida, incluyendo la reacción de un dianhídrido y una diamina, o una reacción de desplazamiento entre una especie fenóxido y una imida portadora de un grupo desplazable, u otro procedimiento conocido, siendo únicamente necesario que el resto químico comprenda unidades estructurales que  
30 pueden estar representadas en el resto precursor indicado. En una forma de realización, el polímero es una poliimida formada por la polimerización de un componente de dianhídrido y un componente de diamina y tiene una Tg de entre aproximadamente 180°C y 450°C. Un artículo procedente de los compuestos polímero-arcilla orgánica es una película moldeada con disolvente que tiene: a) un CET inferior a 70 ppm/°C, b) un espesor de entre aproximadamente 0,1 micrómetros y 1000 micrómetros, y, c) contiene menos de 5 % de disolvente residual.

35 La presente invención se refiere a los artículos que comprenden películas moldeadas con disolventes que comprenden un componente de dianhídrido y un componente de diamina y una Tg de entre 180°C y 450°C, específicamente 190°C o más, y en los que la película tiene: a) un CET inferior a 70 ppm/°C, específicamente menos de 60 ppm/°C; b) un espesor de entre 0,1 micrómetros y 250 micrómetros, por ejemplo, de 5 a 250 micrómetros; y, c) contiene menos de 5% en peso de disolvente residual.

40 La película moldeada con disolvente según la presente invención puede estar realizada en por lo menos una poliimida que tiene una Tg de entre 180°C y 450°C. En otra forma de realización, la poliimida tiene una Tg de 190°C o mayor, específicamente 190°C a 500°C, más específicamente 190°C a 400°C. El experto en la materia apreciará que la Tg de cualquier poliimida particular puede variar ampliamente dependiendo de factores que incluyen la  
45 elección de monómero de dianhídrido, el número de diferentes monómeros de dianhídrido (estructuras en lugar de unidades), la elección de monómero diamina, el número de diferentes monómeros diamina (estructuras en lugar de unidades), las condiciones de tratamiento durante la producción de la película, el tipo de proceso de imidación utilizado para curar el polímero, etc. El experto en la materia apreciará la capacidad de crear un polímero que tiene una Tg deseada en cualquier lugar dentro del intervalo mencionado anteriormente de las Tg, en función de los  
50 monómeros utilizados, la estructura y/o utilización de casquete terminal, etc.

El tipo de poliamida que constituye la película es igualmente variable. La presente invención incluye específicamente polímeros aleatorios y en bloque y copolímeros en todas las combinaciones de uno o más dianhídridos y una o más  
55 diaminas en los cuales pueden realizarse las presentes poliimidas. Más de un tipo de poliimida puede estar presente, por ejemplo una combinación de un poliamidaimida y una polieterimida, o dos tipos diferentes de polieterimida. También, la presente invención se refiere a películas moldeadas con disolventes que comprenden una o más películas de poliimida que incluyen otros polímeros seleccionados del grupo que consiste en polímeros termoplásticos amorfos incluyendo PPSU (polifenilensulfona), PSU (polisulfona), PC (policarbonato), PPO (éter de polifenileno), PMMA (polimetilmetacrilato), ABS (terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno), PS (poliestireno), PVC  
60 (cloruro de polivinilo), resinas termoplásticas cristalinas incluyendo PFA (perfluoroalcoialcano), AMF (copolímero de TFE (tetrafluoroetileno) y PFVE (éter vinílico perfluorado)), FEP (polímeros de propileno y etileno fluorados), PPS (sulfuro de polifenileno), PEK (polieter cetona), PEEK (poliéter-éter cetona), ECTFE (copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno), PVDF (fluoruro de polivinilideno), PTFE (politetrafluoroetileno), PET (tereftalato de polietileno), POM (poliacetal), PA (poliamida), UHMW-PE (polietileno de ultraalto peso molecular), PP (polipropileno), PE  
65 (polietileno), HDPE (polietileno de alta densidad), LDPE (polietileno de baja densidad), y resinas de tecnología avanzada, tales como PBI (polibencimidazol), poli(éter sulfona), poli(aril sulfona), éteres de polifenileno,

polibenzoxazoles y polibenzotiazoles, así como mezclas y copolímeros de los mismos.

Los CET medidos de las películas pueden ser una propiedad inherente del material en virtud de la composición química de los materiales. Alternativamente, el CET puede ser significativamente menor que el CET inherente del material de la película mediante la utilización de aditivos y o por la realización de etapas de tratamiento adicionales. El CET de la película moldeada con disolvente puede ser cualquier CET que sea inferior a 70 ppm/°C, específicamente inferior a 60 ppm/°C, y permite a la película funcionar en su utilidad prevista. Por ejemplo, para una placa de circuito flexible el CET puede estar lo suficientemente próximo al de la capa conductora metálica adyacente que la película sea capaz de servir a su utilidad prevista como sustrato dieléctrico, capa en un laminado y/o cubierta para una placa de circuito flexible. En otras formas de realización, el CET es inferior a 70 ppm/°C, inferior a 50 ppm/°C, inferior a 40 ppm/°C, inferior a 35 ppm/°C, inferior a 30 ppm/°C, o inferior a 20 ppm/°C. Según otras formas de realización, la película tiene un CET de por lo menos 5 ppm/°C. La película también puede tener un CET de 5 ppm/°C a 60 ppm/°C, y más específicamente el coeficiente de expansión térmica es de 10 ppm/°C a 30 ppm/°C, y aún más específicamente de 10 ppm/°C a 20 ppm/°C.

Alternativamente, el CET de la película se ajusta para que coincida con un material de sustrato sobre el que está colocado. En una forma de realización, la película tiene un CET que está comprendido entre  $\pm 20$  ppm/°C de CET del cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, un vidrio, una cerámica, o un polímero, específicamente entre  $\pm 20$  ppm/°C de CET de cobre, silicio, aluminio, oro, plata o níquel. En otra forma de realización, la película tiene un CET que está comprendido entre  $\pm 15$  ppm/°C del coeficiente de expansión térmica del cobre, silicio, aluminio, oro, plata o níquel, específicamente de cobre.

En una característica ventajosa, se ha encontrado que el CET de las películas es muy estable. Por ejemplo, la película después de la laminación para un sustrato a una temperatura de 250 a 450°C tiene un CET comprendido entre  $\pm 10$  ppm/°C del CET de la película antes de la laminación.

El espesor de las películas puede variar ampliamente dependiendo del uso final de la aplicación, del procedimiento de fabricación de la película, del contenido de sólidos de la solución de moldeado, por nombrar unos pocos de los parámetros del asunto. El espesor puede variar de 0,1 micrómetros hasta 10.000 micrómetros, o más específicamente de 5 micrómetros hasta 1.000 micrómetros, sin embargo es de esperar que para la utilización en tarjetas de circuitos flexibles el espesor más probable esté comprendido entre 0,1 micrómetros y 250 micrómetros.

La película moldeada con disolvente final puede contener disolvente residual y todavía poder funcionar para el fin previsto. La cantidad mínima de disolvente residual será la mayor parte del contenido de disolvente residual con el que la película seguirá funcionando para su utilidad pretendida. Por otra parte, las películas moldeadas con disolvente también pueden contener un contenido de disolvente residual tan bajo como es posible conseguir. Por ejemplo, el disolvente es costoso y puede ser un riesgo ambiental. Puede conseguirse tanto un ahorro de costes como una mejora de las condiciones ambientales minimizando las cantidades de disolvente contenidas en el producto final. El contenido de disolvente residual será menos de 5% del peso total de la película. En otra forma de realización, la cantidad de disolvente residual será menor que 1% del peso total de la película.

Los disolventes que se pueden utilizar en el proceso incluyen cualquier disolvente con el que se puede preparar una película moldeada con disolvente. El disolvente puede ser un buen disolvente para poliimidas, por ejemplo, que tenga un punto de ebullición relativamente alto para facilitar la formación de la película de solución o la desvolatilización directa por extrusión. El disolvente para la formación de la película puede ser el mismo que se utiliza para preparar la solución de ácido poliámico descrita a continuación. Los ejemplos de disolventes adecuados comprenden de manera no limitativa, N-metilpirrolidinona (NMP), tricloroetano, N,N-dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidinona (NMP), sulfóxido de dimetilo (DMSO), sulfolano, tetrahidrofurano (THF), benzofenona, ciclohexanona, fenol, mezclas de o-, p- y m-cresoles, mezclas de cresílico con fenol, etilfenoles, isopropilfenoles, terc-butilfenoles, xilenoles, mesitoles, clorofenoles, diclorofenoles, orto-diclorobenceno (o-DCB), fenilfenoles, un éter monoalquílico de etilenglicol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoalquílico de dietilenglicol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un glicol éter monoarílico, un éter monoarílico de propilenglicol, N,N-dimetilformamida, tetrametilurea, fenoxietanol, éter fenílico de propilenglicol, anisol, veratrol, o-diclorobenceno, clorobenceno, triclorobenceno, tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, piridina, N-ciclohexilpirrolidinona, lactato de etilo, un líquido iónico, y mezclas que contengan uno o más de estos disolventes. Los líquidos iónicos generalmente incluyen sales que tienen un punto de fusión que es relativamente bajo (inferior a 100°C). Los ejemplos de líquidos iónicos comprenden de manera no limitativa a sales de amonio, imidazolio, fosfonio, piridinio, pirrolidinio y sulfonio. Los contraiones en dichos líquidos pueden comprender de manera no limitativa los siguientes: bromuros, cloruros, tetrafluoroboratos, acetatos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, metan sulfatos, nitratos, tiocianatos y combinaciones de los mismos.

El experto en la materia apreciará que el disolvente específico utilizado depende de numerosos factores incluyendo, por ejemplo, la solubilidad de la poliimida y los monómeros precursores en un disolvente, y la volatilidad del disolvente, por ejemplo.

Las películas moldeadas con disolventes según la presente invención se pueden preparar por cualquier

procedimiento conocido en la técnica. Las siguientes patentes asignadas a GE dan a conocer procedimientos genéricos de preparación de películas moldeadas con disolventes y soluciones de moldeado: patentes US nº 4.115.341; US nº 4.157.996; US nº 4.307.226; US nº 4.360.633; US nº 4.374.972; y US nº 3.847.867. Un proceso de fabricación puede implicar las etapas siguientes: formar una solución de ácido poliámico que comprende un componente de monómero que comprende uno o más dianhídridos y una o más diaminas orgánicas disueltas al menos parcialmente, en un sistema disolvente; moldeado de la solución de ácido poliámico sobre un sustrato de tal manera que la solución de ácido poliámico adopta una forma que tiene unas longitud, anchura y profundidad sobre la superficie del sustrato; eliminar el disolvente, y curar la solución de ácido poliámico para formar una película que tiene un CET inferior a 70 ppm/°C, específicamente inferior a 60 ppm/°C, y un espesor de 0,1 micrómetros a 250 micrómetros, específicamente de 5 a 250 micrómetros.

Alternativamente, el procedimiento puede comprender preparar una película moldeada con disolvente que comprende: preparar una solución de moldeado que comprende una solución de ácido poliámico compuesta de un componente monomérico y un componente disolvente; fundir una película de la solución de moldeado en una base de soporte; eliminar el disolvente de la película moldeada durante un periodo predeterminado para formar una película moldeada con disolvente que tiene un CET inferior a 70 ppm/°C, específicamente menos de 60 ppm/°C y un espesor de entre 0,1 micrómetros y 250 micrómetros, específicamente entre 5 y 250 micrómetros; y realizar una etapa del proceso adicional en la película moldeada con disolvente para reducir el CET de la película por debajo de 30 ppm/°C.

La solución de ácido poliámico se puede preparar mediante la mezcla de uno o más dianhídridos, agua, y disolvente tal como por agitación hasta que uno o más componentes de dianhídrido se disuelvan. A continuación, pueden añadirse una o más diaminas monoméricas y la solución agitarse hasta que las aminas se disuelvan. Los componentes que conforman el componente dianhídrido y el componente diamina pueden incluir 1, 2, 3, 4, 5 o más diferentes dianhídridos y diaminas. El alcance de la presente invención está destinado especialmente a incluir todas las permutaciones y combinaciones del número y variedad de monómeros de dianhídrido y diamina. Por ejemplo, en una forma de realización, la solución de ácido poliámico se compondrá de dos dianhídridos diferentes y dos diaminas diferentes. En otra forma de realización, uno de entre uno o más dianhídridos es ODP.

En general, el componente de amina orgánica puede incluirse en una cantidad de 0,5 moles a 2,0 moles, o, más específicamente, del 1 al 1,3 moles, por mol de componente de dianhídrido. Cuando más de un compuesto está incluido en un componente de la presente solución, las partes, moles, u otra cantidad de dicho componente se considera como la suma de las partes, moles, o dicha otra cantidad, respectivamente, de cada compuesto incluido en dicho componente. Así, por ejemplo, el contenido total de amina se calcula añadiendo las cantidades equivalentes de cada diamina en el componente amina por ejemplo,  $2(\text{número de moles de 1}^{\text{a}} \text{ diamina}) + 2(\text{número de moles de 2}^{\text{a}} \text{ diamina}) = \text{equivalentes totales de amina}$ .

El contenido total de anhídrido se calcula de una manera similar. Un ligero exceso de amina se puede utilizar para comunicar flexibilidad adicional de la película o posible reticulación. Se ha descubierto que el esmalte de poliimida puede tener de 5 a 500 unidades repetidas de productos de reacción dianhídrido-diamina y preferentemente de 10 a 200. También pueden estar presentes el terminal amino y ácido ftálico o anhídrido ftálico o varios grupos terminales adecuados.

La experiencia ha demostrado que debería utilizarse suficiente disolvente para proporcionar un contenido de sólidos para proporcionar una solución con una viscosidad viable para la agitación y manipulación. En una forma de realización, el contenido de sólidos estará comprendido entre 1-65% en peso. En otras formas de realización, el contenido de sólidos estará comprendido entre 1-40%, 1-25%, 1-15% o 1-12,5% en peso.

Las soluciones que tienen altas proporciones de reactantes monoméricos a componentes de disolvente orgánico minimizan ventajosamente la cantidad de disolvente orgánico liberado durante la posterior formación y curado de las resinas de polieterimida como en la fabricación de película moldeada con disolvente. Dichas soluciones que tienen altas cantidades de reactivos monoméricos pueden tener viscosidades mayores que las deseadas para algunas películas moldeadas con disolvente. Por lo general, la inclusión de agua disminuye la viscosidad de la solución. Una disminución dada en la viscosidad se puede efectuar utilizando una cantidad menor de agua añadida con relación a la cantidad de disolvente orgánico añadido componente que se requeriría para efectuar la misma disminución de la viscosidad.

El agua puede ser o no una parte de la solución de ácido poliámico. El agua puede estar presente en cualquier cantidad hasta la cantidad máxima a la que la solución está sustancialmente libre de precipitado. Aunque el agua es miscible con el componente disolvente orgánico sustancialmente en todas las proporciones, la inclusión de demasiada agua en la presente solución monomérica produce precipitado u otra formación de la fase plural. La cantidad de agua que puede estar presente depende de los componentes específicos dianhídrido y diamina, el componente de disolvente orgánico específico, y la relación en peso de los reactivos monoméricos a disolvente orgánico.

Ventajosamente, las presentes soluciones de ácido poliámico pueden incluir los reactantes monoméricos en una

cantidad combinada de 40 por ciento o más en peso, por ejemplo, 40 a 75 o más por ciento en peso, referido al peso de la solución. En general, dichas soluciones con alto contenido de monómero, incluyendo el agua que sea necesaria, tienen viscosidades adecuadas en el intervalo de temperatura, por ejemplo, 15°C a 200°C, se utilizan normalmente para realizar películas moldeadas con disolventes.

5 Las soluciones que incluyen el agua se preparan más fácilmente añadiendo los componentes reactantes monoméricos con agitación a una solución de agua y el componente de disolvente orgánico. La preparación de la solución se acelera generalmente a temperaturas elevadas.

10 Un aditivo puede estar presente en las películas de poliimida, por ejemplo añadiendo las soluciones de ácido poliámico con el fin de reducir el CET por debajo del CET que el material tendría sin el aditivo. Estos aditivos incluyen los que ayudan a reducir el CET de la película moldeada con disolvente, y los que puedan ayudar a producir otra propiedad deseable en las presentes películas. Estos ingredientes se pueden usar en cualquier cantidad para comunicar la propiedad deseada en proporciones de 0,001 a 60 partes de aditivo, por 100 partes en peso de poliimida. Alternativamente, estos aditivos pueden añadirse en cantidades de 0,01 a 30 partes de aditivo, y más específicamente de 0,1 a 10 partes de aditivo por 100 partes en peso de poliimida.

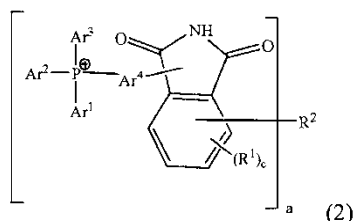
20 Los tipos de aditivos que se pueden utilizar para disminuir el CET de una película de poliimida moldeada con disolvente incluyen silicatos nanocompuestos modificados (nanoarcillas). Las nanoarcillas adecuadas incluyen caolinita, dickita, nacrita, halloysita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita estevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorito, silicatos sintéticos y una combinación que comprende al menos una de las nanoarcillas anteriores.

25 En una forma de realización específica, la presente invención describe procedimientos de formación de compuestos de nanopartículas de arcilla, en particular compuestos de polímero-arcilla orgánica, y artículos, tales como películas, que comprenden los compuestos de polímero-arcilla orgánica. Los compuestos de polímero-arcilla orgánica se pueden moldear en películas por moldeo en solución. Dichas arcillas orgánicas pueden ser térmicamente estables a temperaturas de tratamiento de formación de película.

30 Pueden utilizarse diferentes polímeros para formar los compuestos de polímero-arcilla orgánica, incluyendo polímeros termoestables y termoplásticos. Los ejemplos de polímeros incluyen los descritos anteriormente, especialmente cloruros de polivinilo, poliolefinas, poliésteres (incluyendo poliésteres aromáticos), poliamidas, polisulfonas, poliimidias, (incluyendo imidas de poliamida y polieterimidias), poliéter sulfona, sulfuros de polifenileno, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, ABS, poliestirenos, polibutadienos, poliácridatos, polialquilacrilatos, poliácridonitrilos, poliacetales, policarbonatos, éteres de polifenileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, acetatos de polivinilo, polímeros cristalinos líquidos, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, fluoruros de polivinilo, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilideno, politetrafluoroetileno y una combinación que comprende al menos uno de los polímeros anteriores. Un polímero específico es una poliimida.

40 Los compuestos de polímero-arcilla orgánica comprenden además una arcilla orgánica. Las arcillas orgánicas son nanoarcillas modificadas con compuestos orgánicos que tienen un gran número de capas de silicato inorgánico alternándose generalmente con capas orgánicas. Las arcillas orgánicas se pueden preparar por intercambio iónico de cationes metálicos en una nanoarcilla con cationes orgánicos. Por ejemplo, los iones de sodio en nanoarcillas de montmorillonita pueden intercambiarse con un catión orgánico tal como un catión tetrahidrocarbilonio o tetrahidrocarbifosfonio. El intercambio iónico se lleva a cabo generalmente por procedimientos conocidos, en agua o una combinación de agua y un disolvente orgánico miscible en agua.

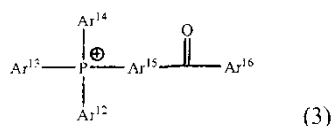
En una forma de realización, el catión orgánico es un catión fosfonio cuaternario de fórmula (2)



50 en la que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup> son cada uno independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "a" es un número de 1 a aproximadamente 200; "c" es un número de 0 a 3; R<sup>1</sup> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; y R<sup>2</sup> es un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> o una cadena de polímero.

El catión orgánico puede ser un catión fosfonio cuaternario de fórmula (3)

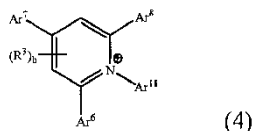




en la que Ar<sup>12</sup>, Ar<sup>13</sup>, Ar<sup>14</sup> y Ar<sup>15</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; y Ar<sup>16</sup> es un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

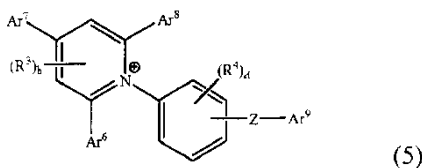
5

Los ejemplos de cationes amonio cuaternario incluyen un catión piridinio de fórmula (4)



en la que Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> y Ar<sup>8</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "b" es un número de 0 a 2, R<sup>3</sup> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y Ar<sup>11</sup> es un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende al menos un grupo aromático. Un ejemplo específico de este tipo de catión es de fórmula (5)

10



15

en la que Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> y Ar<sup>8</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>; "b" es un número de 0 a 2; "d" es un número de 0 a 4; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; Z es un enlace, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un grupo de enlace de oxígeno, un grupo de enlace de azufre, un grupo de enlace de SO<sub>2</sub> o un grupo de enlace de Se y Ar<sup>9</sup> es un radical aromático C<sub>10</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende al menos un grupo aromático.

20

Después del intercambio iónico, la separación entre las capas de silicato inorgánico ("separación d") es mayor de 15, 20, 25, 30, 40 o 75 angstroms. Las arcillas orgánicas se exfolian a continuación, para producir los compuestos de polímero-arcilla orgánica. La exfoliación se produce cuando las arcillas orgánicas se exponen a un estado energizado de una intensidad y duración suficientes, y produce un aumento en la separación entre las capas de silicato inorgánico ("separación d"). La separación d en la arcilla orgánica exfoliada puede ser cualquier distancia que sea mayor que la separación d inicial, es decir, la separación d en la arcilla orgánica no exfoliada. En una forma de realización, la separación d es suficiente para proporcionar de manera eficaz un compuesto de polímero-arcilla orgánica que reduzca el CET de una película de poliimida. En algunas formas de realización, las arcillas orgánicas exfoliadas presentan un aumento en las separaciones d iniciales de 5 a 90 angstroms, en particular mayor de 15, 20, 25, 30, 40 o 75 angstroms. En otras formas de realización, después del aumento, la separación d en la arcilla orgánica exfoliada es aleatoria. Cuando el aumento en la separación d produce una distribución aleatoria, las hojas se orientan de tal manera que la separación d es ya no mensurable. Aún en otras formas de realización, el aumento neto en la separación d inicial de la arcilla orgánica es de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 por ciento.

25

30

35

Un procedimiento de exfoliación es la exposición a ultrasonidos. La exfoliación también se puede lograr por mezcla a alta energía. Tanto la exposición a ultrasonidos como la mezcla a alta energía se llevan a cabo en un sistema disolvente, por ejemplo, en un sistema que comprende de 1 a 90 % en peso de arcilla orgánica y del 10 al 99% en peso del sistema disolvente, específicamente 1 a 50% en peso de la arcilla orgánica y del 50 al 99% en peso del sistema disolvente, más específicamente, del 1 al 15% en peso de la arcilla orgánica y 85 a 99% en peso del sistema disolvente.

40

Los sistemas disolventes adecuados permiten una buena dispersión de la arcilla orgánica, la exfoliación eficaz y también disuelven el polímero o el precursor del polímero como se describe a continuación. Los disolventes adecuados incluyen N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidina, sulfóxido de dimetilo, sulfolano, tetrahidrofurano, benzofenona, ciclohexanona, fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, fenol, etilfenol, isopropilfenol, t-butilfenol, xilenol, mesitol, clorofenol, diclorofenol, fenilfenol, un éter monoalquílico de etilenglicol que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoalquílico de dietilenglicol que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, un éter monoarílico de glicol, un éter monoarílico de propilenglicol, tetrametilurea, fenoxietanol, éter fenílico de propilenglicol, anisol, veratrol, o-diclorobenceno, clorobenceno, triclorobenceno, tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, piridina, N-ciclohexilpirrolidina, lactato de etilo, un líquido iónico y una combinación de los mismos.

45

50

En una forma de realización, se forma una primera mezcla combinando (por ejemplo, homogeneizando) la arcilla orgánica en el sistema disolvente seleccionado, seguido de exfoliación, es decir, exponiendo la primera mezcla a un estado energizado para formar una segunda mezcla. El estado energizado tiene una intensidad y duración suficientes para aumentar la separación inicial de las capas de silicato inorgánico, por ejemplo, exposición a ultrasonidos. Los ejemplos de generadores de ultrasonidos son los procesadores de líquidos ultrasónicos disponibles en Misonix, Inc., los transductores ultrasónicos de frecuencia constante SONOPUSH MONO HD® por Ultrasonics Weber, y transductores sumergibles tubulares comercializados por MPI. La exposición a ultrasonidos se puede realizar ya sea en un proceso continuo o discontinuo. En el proceso discontinuo, la primera mezcla homogeneizada se coloca en contacto con la fuente de ultrasonidos. La mezcla se agita bien para garantizar la exposición a ultrasonidos uniforme de toda la mezcla. En el proceso continuo, la primera mezcla se hace fluir a través de la zona sónica a una velocidad dada. La mezcla se agitó bien para asegurar una dispersión uniforme de la nanosilicato. En cualquiera de los dos procesos discontinuo o continuo, las condiciones de exposición a ultrasonidos requeridas para la exfoliación (es decir, caudal, energía de generación de ultrasonidos, tiempo de exposición a ultrasonidos) depende del tipo de modificador utilizado, del disolvente, del tamaño del lote, de la configuración, del tamaño de la fuente de ultrasonidos y de la temperatura a la que la exposición a ultrasonidos se lleva a cabo. El experto en la materia apreciará que se pueden utilizar otros equipos y procedimientos para comunicar estados energizados. En otra forma de realización, por ejemplo, puede utilizarse un mezclador Silverson™. Dependiendo de la necesidad específica disponible, se pueden utilizar diferentes modelos. Puede utilizarse cualquier otro molino cizallador/mezclador funcionalmente equivalente.

El intercalado y la exfoliación de las arcillas orgánicas puede observarse por difracción de rayos X (DRX) de la solución resultante. La exfoliación también se puede observar combinando la mezcla de arcilla orgánica sometida a ultrasonidos con un polímero, eliminando el disolvente, por ejemplo, por evaporación, precipitación o mediante un extrusor de desvolatilización, y a continuación moldeando o prensando una película, y realizando análisis MET.

La exfoliación puede llevarse a cabo antes de la combinación con el polímero, después de la combinación con el polímero, antes de la combinación con un precursor polimérico, o después de la combinación con un precursor polimérico. En otras palabras, el polímero o el precursor polimérico se puede añadir a la primera mezcla (disolvente y nanoarcilla sin exfoliar) o a la segunda mezcla (disolvente y nanoarcilla exfoliada).

Por lo tanto, en una forma de realización específica, la exfoliación se lleva a cabo después de la combinación de la nanoarcilla sin exfoliar con un polímero tal como una poliimida. En otra forma de realización específica, la exfoliación se lleva a cabo antes de la combinación con una poliimida. En esta forma de realización, se forma una tercera mezcla combinando la nanoarcilla exfoliada con la poliimida (u otro polímero). La poliimida (u otro polímero) puede disolverse previamente en un disolvente (por ejemplo, DMAc o NMP) o añadirse directamente a la mezcla que contiene la arcilla orgánica exfoliada para proporcionar un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 25% en peso. La poliimida (u otro polímero) es al menos parcialmente soluble en el disolvente, y separa aún más las capas de silicato en la arcilla orgánica. El disolvente se elimina a continuación, al menos parcialmente de la tercera mezcla.

Alternativamente, la exfoliación se produce antes de la combinación con una solución de ácido poliámico (u otro precursor polimérico) para proporcionar una segunda mezcla que tiene, por ejemplo, un contenido de sólidos de 5 a 25% de sólidos en peso. La solución de ácido poliámico se polimeriza a continuación, como se describió anteriormente. En una forma de realización, la polimerización se produce durante la extracción del disolvente de la nanoarcilla exfoliada y la combinación de ácido poliámico. La poliimida formada de este modo es al menos parcialmente soluble en el disolvente, y separa aún más las capas de silicato en la arcilla orgánica. El disolvente entonces puede continuar eliminándose del material compuesto poliimida-arcilla orgánica. Las capas de silicato de la arcilla orgánica permanecen separadas después de la eliminación del disolvente.

Todavía en otra forma de realización, un precursor polimérico se combina con la arcilla orgánica sin exfoliar en el sistema disolvente antes de la exposición de la mezcla a un estado de energización. El precursor polimérico se puede polimerizar al menos parcialmente antes de la exfoliación, durante la exfoliación, y/o después de la exfoliación para proporcionar el polímero. El polímero así formado es al menos parcialmente soluble en el disolvente, y separa aún más las capas de silicato en la arcilla orgánica. El disolvente se elimina entonces al menos parcialmente para proporcionar la composición de compuesto polímero-arcilla orgánica. Por ejemplo, un componente de dianhídrido y un componente de diamina orgánica se combinan con la arcilla orgánica en el sistema disolvente (por ejemplo, DMAc), para proporcionar una mezcla que tiene un contenido de sólidos de, por ejemplo, 2 a 15% en peso, o más en particular, 1 a 5% en peso de sólidos. La arcilla orgánica y los monómeros se sometieron a ultrasonidos para aumentar la separación inicial de la arcilla orgánica. La arcilla orgánica exfoliada y la mezcla de monómeros se calientan a continuación, para formar un ácido poliámico. El ácido poliámico así formado es al menos parcialmente soluble en el disolvente. El disolvente se elimina entonces al menos parcialmente de la segunda mezcla, convirtiendo el ácido poliámico en la poliimida. Se ha descubierto que la polimerización de una diamina y el dianhídrido en presencia de arcillas orgánicas produce una buena dispersión de las arcillas orgánicas.

Aún en otra forma de realización, la arcilla orgánica se exfolia antes de combinarse con un componente de dianhídrido y un componente de diamina orgánica en el sistema disolvente (por ejemplo, DMAc), para proporcionar

una mezcla que tiene un contenido de sólidos de, por ejemplo, 2 a 15% en peso de sólidos, o más específicamente, del 1 al 5% de sólidos en peso. El dianhídrido y la diamina orgánica se polimerizan a continuación, para proporcionar un ácido poliámico, y a continuación una poliimida. La poliimida formada de este modo es al menos parcialmente soluble en el disolvente, y separa aún más las capas de silicato en la arcilla orgánica. El disolvente se elimina a continuación, al menos parcialmente a partir del ácido poliámico o la mezcla de poliimida. Las capas de silicato de la arcilla orgánica permanecen separadas después de la eliminación del disolvente.

La eliminación del disolvente en cualquiera de las formas de realización anteriores puede ser por desvolatilización o precipitación en compuesto no disolvente. La exfoliación se mantiene después de la eliminación del disolvente. Las composiciones de polímero-arcilla orgánica resultantes se pueden formar en películas por moldeado en solución o extrusión en estado fundido.

Se ha descubierto que la utilización de arcillas orgánicas, arcillas orgánicas especialmente exfoliadas, proporciona ventajas inesperadas. Las películas que comprenden una arcilla orgánica pueden tener un CET menor que una película de la misma composición sin la arcilla orgánica. Alternativamente, o además, las películas que comprenden una arcilla orgánica pueden tener una Tg que es la misma que una película de la misma composición sin la arcilla orgánica. Una película que comprende una arcilla orgánica también puede ser transparente. La cantidad de arcilla orgánica utilizada en la película puede variar, dependiendo de las propiedades de la película deseadas. Por ejemplo, la película puede comprender de 0,1 a 10% en peso de arcilla orgánica, específicamente de 1 a 10% en peso de la arcilla orgánica, referidos al peso total de la película.

Los monómeros, al menos un monómero de dianhídrido y al menos un monómero de diamina, se añaden a la dispersión de arcilla para formar una solución de ácido poliámico modificado. Además, en lugar de la adición de ácido poliámico a la dispersión de arcilla, en otra forma de realización, una solución al 10% en peso de la película seca en dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona tiene una viscosidad inherente de más de 0,05 dl/g. La solución de poliimida a continuación, se puede combinar con la dispersión de arcilla y moldearse como anteriormente.

Otro tipo de aditivos que se pueden utilizar para disminuir el CET de una película de poliimida moldeada con disolvente incluye precursores de nanopartículas solubles, tales como el aluminio (acetilacetato)<sub>3</sub>.

Otro aditivo que se puede emplear para reducir el CET de películas de poliimida moldeadas con disolvente son nanopartículas de óxidos metálicos, que pueden formarse a partir de un precursor organometálico. Las nanopartículas de óxido metálico se pueden generar *in situ* por descomposición de un precursor organometálico. Un ejemplo de dicho material es el aluminio(acetilacetato)<sub>3</sub> (Al(acac)<sub>3</sub>). La termólisis de (Al(acac)<sub>3</sub>) produce óxido de aluminio. Cuando se realiza en solución diluida (pequeña molécula de disolvente o polímero fundido) se forman nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dirigiendo un 1% en peso de carga de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al polímero final, el precursor se puede añadir por adelantado a la polimerización de monómeros de dianhídrido y diamina, especialmente anhídrido oxidifáltico y diaminodifenilsulfona. El polímero resultante relleno de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un CET reducido en más de un 15% en comparación con una muestra de control sin rellenar.

Además del precursor organometálico que se añade a la polimerización, el precursor puede ser disolvente mezclado con la solución de ácido poliámico, o de poliimida soluble acabada, o mezclada y extruida con polímero acabado para producir un sistema relleno. Los materiales en solución pueden ser moldeados como películas y curadas para proporcionar la película rellena. Otros precursores organometálicos adecuados incluyen complejos metal(acac), y los precursores cerámicos tales como sulfuro de molibdeno.

Otras clases de aditivos que pueden utilizarse para comunicar una propiedad deseable distinta de, o además de la reducción del CET de una película de poliimida, incluyen cargas y refuerzos, por ejemplo, fibra de vidrio, vidrio molido, microesferas de vidrio, escamas y similares. Se pueden añadir minerales tales como talco, wollastonita, mica, caolín, o arcilla montmorillonita, sílice, sílice calcinada, perlita, cuarzo y barita. Las composiciones también se pueden modificar con cantidades eficaces de materiales de cargas inorgánicas, tales como, por ejemplo, fibras de carbono y nanotubos, fibras de vidrio, fibras metálicas, polvos metálicos, carbono conductor y otros aditivos, incluyendo refuerzos a nanoescala.

En algunos casos se puede añadir un óxido metálico a los polímeros de la presente invención. En algunos casos el óxido metálico puede mejorar aún más el rendimiento de resistencia a la llama (FR) al disminuir la liberación de calor y aumentar el tiempo para la liberación máxima de calor. El dióxido de titanio es destacable. Otros óxidos metálicos incluyen los óxidos de cinc, óxidos de boro, óxidos de antimonio, óxidos de hierro y óxidos de metales de transición. Los óxidos metálicos que son de color blanco se pueden desear en algunos casos. Los óxidos metálicos se pueden utilizar solos o en combinación con otros óxidos metálicos. Los óxidos metálicos se pueden utilizar en cualquier cantidad eficaz, en algunos casos desde 0,01 a 20% en peso del polímero.

Otros aditivos útiles incluyen supresores de humo, tales como sales de borato metálicos, por ejemplo borato de cinc, borato de metal alcalino o alcalinotérreo u otras sales de borato. Además pueden ser útiles otros compuestos que contienen boro, tales como ácido bórico, ésteres de borato, óxidos de boro u otros compuestos oxigenados de boro. Además pueden emplearse otros aditivos ignífugos, tales como fosfatos de arilo y compuestos aromáticos

bromados, incluyendo polímeros que contienen enlaces de compuestos de arilo bromados. Los ejemplos de compuestos halogenados aromáticos son las resinas fenoxi bromadas, los poliestirenos halogenados, las imidas halogenadas, los policarbonatos bromados, las resinas epoxi bromadas y mezclas de los mismos.

5 En algunos casos, puede desearse disponer de composiciones ignífugas que se encuentran esencialmente sin átomos de halógenos, especialmente bromo y cloro. Esencialmente sin átomos de halógeno significa que en algunas formas de realización, la composición tiene menos de 3% de halógeno en peso de la composición, especialmente cloro y/o bromo, y en otras formas de realización menos de 1% en peso de la composición contiene átomos de halógeno, especialmente cloro y/o bromo. La cantidad de átomos de halógeno puede determinarse por análisis químico ordinario.

10 La composición también puede incluir opcionalmente un fluoropolímero en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso de fluoropolímero de la composición. El fluoropolímero puede utilizarse en cualquier cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo a la composición de resina. Se exponen algunos ejemplos de fluoropolímeros adecuados y de procedimientos para preparar dichos fluoropolímeros, por ejemplo, en las patentes US nº 3.671.487, nº 3.723.373 y nº 3.383.092. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales procedentes de uno o más monómeros de alfa-olefina fluorada. La expresión "monómero de alfa-olefina fluorada" significa un monómero de alfa-olefina que incluye por lo menos un átomo de flúor sustituyente. Algunos de los monómeros de alfa-olefina fluorada adecuados incluyen, por ejemplo, fluoroetilenos tales como, por ejemplo,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  y  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  y fluoropropilenos tales como, por ejemplo,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$  y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ .

15 Algunos de los copolímeros de alfa-olefinas fluoradas adecuados incluyen copolímeros que comprenden unidades estructurales procedentes de dos o más monómeros de alfa-olefinas fluoradas tales como, por ejemplo, poli(tetrafluoro-etileno-hexafluoroetileno), y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros fluorados y uno o más monómeros no fluorados insaturados de monoetileno que son copolimerizables con monómeros fluorados tales como, por ejemplo, copolímeros de poli(tetrafluoroetileno-etileno-propileno). Los monómeros no fluorados insaturados de monoetileno adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de alfa-olefina, tales como, por ejemplo, etileno, propileno, buteno, monómeros de acrilato tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, y similares, prefiriéndose el homopolímero poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

20 Otros aditivos que pueden añadirse a las películas moldeadas con disolvente incluyen antioxidantes tales como fosfitos, fosfonitos y fenoles impedidos. El fósforo que contiene estabilizantes, incluyendo fosfito de triarilo y fosfonatos de arilo, son conocidos como aditivos útiles. Pueden emplearse también compuestos que contienen fósforo difuncional. Se prefieren los estabilizantes con un peso molecular mayor o igual a 300 Daltons. En otros casos, son útiles los estabilizantes que contienen fósforo con un peso molecular mayor o igual a 500 Daltons. Los estabilizantes que contienen fósforo suelen estar presentes en la composición a 0,05-0,5% en peso de la formulación. También se pueden utilizar colorantes, así como estabilizantes de la luz y absorbentes de UV. También se contemplan adyuvantes de flujo y compuestos de desmoldeo. Los ejemplos de agentes de desmoldeo son los ésteres de ácidos alquilcarboxílicos, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, triestearato de glicerina, y diestearato de etilenglicol. Los agentes de desmoldeo y adyuvantes de tratamiento suelen estar presentes en la composición a 0,05-0,5% en peso de la formulación. Los agentes de desmoldeo preferidos tendrán un alto peso molecular, por lo general superior a 300 Daltons, para evitar la pérdida si el agente de liberación de la mezcla de polímero fundido durante el proceso de fusión.

25 Las composiciones utilizadas para formar los artículos según la presente invención pueden incluir también diversos aditivos tales como agentes de velocidad de nucleación, de clarificación, de rigidez y/o de cristalización. Estos agentes se utilizan en materia convencional y en cantidades convencionales.

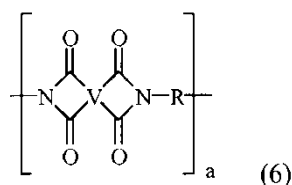
30 Las composiciones pueden mezclarse con los ingredientes mencionados anteriormente por varios procedimientos que implican añadir el mezclado íntimo de los materiales con algunos aditivos adicionales deseados en la formulación. Un procedimiento preferido incluye el mezclado en solución, aunque puede emplearse el mezclado en estado fundido una vez que la película moldeada con disolvente está realizada. Los ejemplos ilustrativos de los equipos utilizados en dichos procedimientos de tratamiento en fusión incluyen extrusores de corrotación y contrarrotación, extrusores de un solo tornillo, coamasadoras, procesadores de pila de discos y varios otros tipos de equipo de extrusión.

35 Pueden formarse soluciones líquidas de recubrimiento utilizando las composiciones de poliimida anteriormente descritas, así como soluciones formadoras de película. Las soluciones líquidas de revestimiento tienen muchos y variados usos. Las soluciones de revestimiento se pueden aplicar a una variedad de sustratos utilizando cualquier procedimiento de revestimiento adecuado, por ejemplo, inmersión, cepillado, pulverización, limpieza y similares, y después se calienta para evaporar el sistema disolvente y formar recubrimientos resinosos de polieterimida curada. La temperatura se aumenta preferentemente poco a poco para producir recubrimientos resinosos lisos. La polimerización y el curado continúa ventajosamente a una temperatura entre 125°C y 300°C o más.

40 La solución de ácido poliámico también puede utilizarse como una solución de revestimiento que puede aplicarse

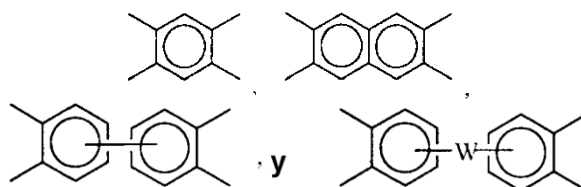
inmediatamente después de la preparación o almacenarse antes de su uso. En general, la vida máxima de almacenamiento se puede obtener almacenando las soluciones bajo una capa de nitrógeno en ausencia de luz.

5 Los polímeros utilizados para preparar las películas y revestimientos moldeados con disolvente son poliimidas y en algunos casos específicos, polietierimidas. Las poliimidas según la presente invención tienen la fórmula general (6):



10 en la que a es más de 1, por lo general 10 a 1.000 o más, o más específicamente 10 a 500, y en la que V es un enlazador tetravalente sin limitación, siempre que el enlazador no impida la síntesis o la utilización de la poliimida. Los enlazadores adecuados incluyen, pero no se limitan a: (a) grupos monocíclicos y policíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, sustituido o insustituidos que tienen de 5 a 50 átomos de carbono, (b) grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, sustituidos o insustituidos, que tienen 1 a 30 átomos de carbono; o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Las sustituciones y/o enlazadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, éteres, epóxidos, amidas, ésteres y combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. En una forma de realización, al menos una parte de la enlazadores V contiene una porción derivada de un bisfenol. En otra forma de realización, ninguno de los enlazadores V tiene que contener una porción derivada de un bisfenol. Preferentemente los enlazadores comprenden de manera no limitativa radicales aromáticos tetravalentes de las fórmulas siguientes:

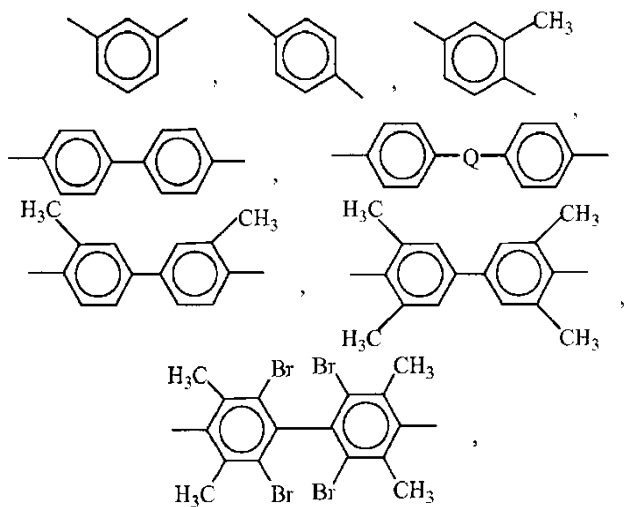
20



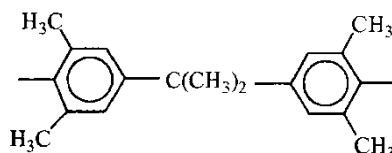
25

en la que W es un resto divalente que incluye -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (siendo y un número entero de 1 a 5), y derivados halogenados de los mismos, incluyendo grupos perfluoroalquileo, o un grupo de la fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del -O- o el grupo -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4', y en la que Z comprende de manera no limitativa radicales divalentes de las fórmulas siguientes:

30



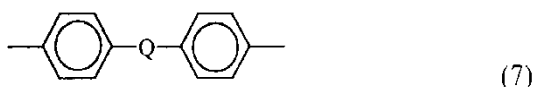
35 y



en la que Q comprende de manera no limitativa un resto divalente incluyendo -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>-H<sub>2y</sub> (siendo y un número entero de 1 a 5 ), y derivados halogenados de los mismos, incluyendo grupos perfluoroalquileo.

5 R en la fórmula (6) comprende de manera no limitativa radicales orgánicos divalentes sustituidos o no sustituidos tales como: (a) radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos; (b) radicales alquileo de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; (c) radicales cicloalquileo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, o (d) radicales divalentes de la fórmula general (7)

10



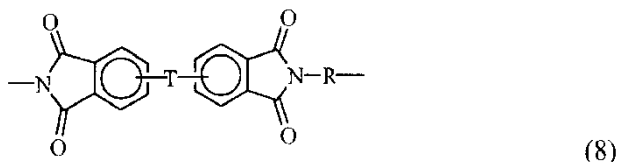
en la que Q comprende de manera no limitativa un resto divalente incluyendo -O-, -S-, -C(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -C<sub>y</sub>-H<sub>2y</sub> (siendo y un número entero de 1 a 5), y derivados halogenados de los mismos, incluyendo grupos perfluoroalquileo.

15

Los ejemplos de clases de poliimidas incluyen poliamidimidas y polieterimidas, especialmente las polieterimidas que son procesables fundidas, tales como aquellas cuya preparación y propiedades se describen en las patentes US nº 3.803.085 y nº 3.905.942.

20

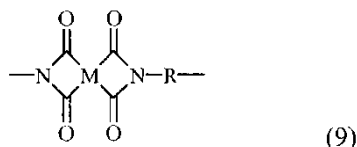
Las resinas de polieterimida ejemplificativas comprenden más de 1, por lo general 10 a 1.000, o más específicamente, 10 a 500 unidades estructurales, de la fórmula (8)



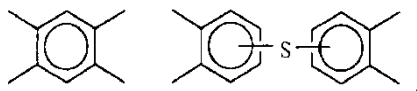
25

en la que T es -O- o un grupo de fórmula -O-Z-O- en la que los enlaces divalentes del grupo -O-o del -O-Z-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4', y en la que Z comprende de manera no limitativa radicales divalentes tal como se describió anteriormente.

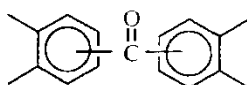
30 En una forma de realización, la polieterimida puede ser un copolímero que, además de las unidades de eterimida descritas anteriormente, contiene además unidades estructurales de poliimida de fórmula (9)



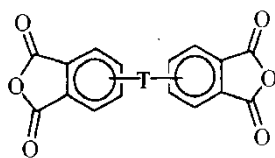
35 en la que R se definió anteriormente para la fórmula (6) y M comprende de manera no limitativa los siguientes radicales:



40 y



45 La polieterimida se puede preparar por varios procedimientos, que comprenden de manera no limitativa la reacción de un bis(éter anhídrido) aromático de fórmula (10)



(10)

con una diamina orgánica de fórmula (11)



en la que R y T se definen en relación con las fórmulas (6) y (8).

10 Los ejemplos de bis(éter anhídrido) aromáticos específicos y diaminas orgánicas se describen, por ejemplo, en las patentes US nº 3.972.902 y nº 4.455.410. Los ejemplos ilustrativos de moléculas de dianhídrido incluyen:

dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;

15 dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;

dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;

20 dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;

dianhídrido de 2,2-bis [4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

25 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;

30 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 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difeniléter;

35 dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;

dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;

40 dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;

dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

45 dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

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

dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico;

dianhídridos naftálicos, tales como dianhídrido 2,3,6,7-naftálico, etc;

55 dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfonictetracarboxílico;

dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniletetretetracarboxílico;

60 dianhídrido 3,3',4,4'-dimetildifenilsilanotetracarboxílico;

- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- 5 dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilpropano;
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido de bis(ftálico)fenilsulfinóxido;
- 10 dianhídrido de p-fenilen-bis(trifenilftálico);
- dianhídrido de m-fenilen-bis(trifenilftálico);
- 15 dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difeniléter;
- dianhídrido de bis(trifenilftálico)-4,4'-difenilmetano;
- dianhídrido de 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano;
- 20 dianhídrido 4,4'-oxidiftálico;
- dianhídrido piromelítico;
- 25 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico;
- dianhídrido de 4',4'-bisfenol A;
- dianhídrido hidroquinona diftálico;
- 30 dianhídrido de 6,6'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno];
- dianhídrido de 7,7'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi [2H-1-benzopirano];
- 35 dianhídrido de 1,1'-bis [1-(3,4-dicarboxifenoxi)-2-metil-4-fenil]ciclohexano;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4' difenilsulfurotetracarboxílico;
- 40 dianhídrido 3,3',4,4' difenilsulfoxidotetracarboxílico;
- dianhídrido 4,4'-oxidiftálico;
- 45 dianhídrido 3,4'-oxidiftálico;
- dianhídrido 3,3'-oxidiftálico;
- dianhídrido 3,3'-benzofenonatetracarboxílico;
- 50 dianhídrido 4,4'-carbonildiftálico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetanotetracarboxílico;
- 55 dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)propano);
- dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)hexafluoropropano);
- dianhídrido (3,3',4,4'-difenil)fenilfosfinatetracarboxílico;
- 60 dianhídrido (3,3',4,4'-difenil)fenilfosfinaoxidotetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-dicloro-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- 65 dianhídrido 2,2'-dimetil-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;



dianhídrido 2,2'-diciano-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido 2,2'-dibromo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

5 dianhídrido 2,2'-diyodo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido 2,2'-ditrifluorometil-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido 2,2'-bis(1-metil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

10 dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-2-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-3-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

15 dianhídrido 2,2'-bis(1-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido 2,2'-bis(1-fenil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;

dianhídrido de 4,4'-bisfenol A;

20 dianhídrido de 3,4'-bisfenol A;

dianhídrido de 3,3'-bisfenol A;

25 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfoxidetetracarboxílico;

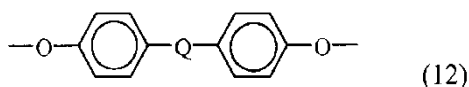
dianhídrido 4,4'-carbonildiftálico;

dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetanotetracarboxílico;

30 dianhídrido 2,2'-bis(1,3-trifluorometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico,

y todos los isómeros de los mismos, así como combinaciones de los anteriores.

35 Los bis(éter anhídrido) se pueden preparar por hidrólisis, seguida de deshidratación, del producto de reacción de un fenil dinitrilo sustituido con nitro con una sal metálica de un compuesto de bisfenol (por ejemplo, BPA) en presencia de un disolvente aprótico, dipolar. Una clase ilustrativa de bis(éter anhídrido) aromático incluido por la fórmula (7) anterior comprende de manera no limitativa compuestos en los que T es de la fórmula (12):



y los enlaces éter, por ejemplo, están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4', y mezclas que comprenden al menos uno de los anteriores, y donde Q es como se ha definido anteriormente.

45 Puede emplearse cualquier compuesto diamino. Los ejemplos de compuestos adecuados son:

m-fenilendiamina,

p-fenilendiamina;

50 2,4-diaminotolueno;

2,6-diaminotolueno;

55 m-xililendiamina;

p-xililendiamina;

bencidina;

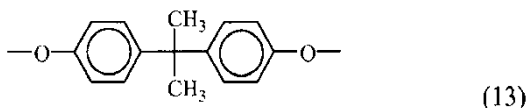
60 3,3'-dimetilbencidina;

3,3'-dimetoxibencidina;

- 1,5-diaminonaftaleno;
- bis(4-aminofenil) metano;
- 5 bis(4-aminofenil) propano;
- bis(4-aminofenil) sulfuro;
- bis(4-aminofenil) sulfona;
- 10 bis(4-aminofenil) éter;
- 4,4'-diaminodifenilpropano;
- 15 4,4'-diaminodifenilmetano(4,4'-metilendianilina);
- 4,4'-diaminodifenilsulfuro;
- 4,4'-diaminodifenilsulfona;
- 20 4,4'-diaminodifeniléter(4,4'-oxidianilina);
- 1,5-diaminonaftaleno;
- 25 3,3'-dimetilbencidina;
- 3-metilheptametilendiamina;
- 4,4-dimetilheptametilendiamina;
- 30 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi [1H-indeno]-6,6'-diamina;
- 3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi [2H-1-benzopirano]-7,7'-diamina;
- 35 1,1'-bis [1-amino-2-metil-4-fenil]ciclohexano, y sus isómeros, así como combinaciones y mezclas que comprenden por lo menos uno de los anteriores.

Preferentemente, los compuestos diamino son diaminas aromáticas, especialmente m- y p-fenilendiamina y mezclas que comprenden por lo menos uno de los anteriores.

En una forma de realización, la resina de polieterimida comprende unidades estructurales según la fórmula (8) en la que cada R es independientemente p-fenileno o m-fenileno o una mezcla que comprende al menos uno de los anteriores y T es un radical divalente de la fórmula (13)

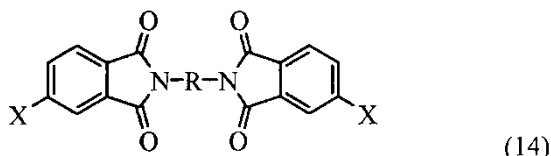


Están incluidos entre los muchos procedimientos de preparación de las poliimidas, especialmente polieterimidas, los dados a conocer en las patentes US nº 3.847.867, nº 3.850.885, nº 3.852.242, nº 3.855.178, nº 3.983.093, y nº 4.443.591.

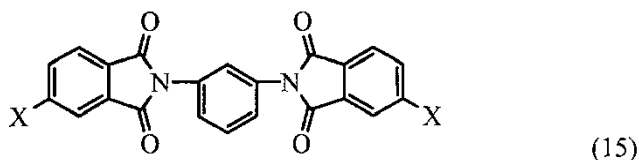
Las reacciones se pueden llevar a cabo empleando disolventes, por ejemplo, o-diclorobenceno, m-cresol/tolueno y similares, para efectuar una reacción entre el anhídrido de fórmula (10) y la diamina de fórmula (11), a temperaturas de 100°C a 250°C. Se pueden emplear también en la reacción tapones de cadena y agentes de ramificación.

55 Cuando se utilizan copolímeros de poliimida de subunidades que contienen éter y que no contienen éter, se utiliza un dianhídrido, tal como el anhídrido piromelítico, en combinación con el bis(éter anhídrido). Las poliimidas opcionalmente se pueden preparar a partir de la reacción de un bis (éter anhídrido) aromático con una diamina orgánica en la que la diamina está presente en la mezcla de reacción a menos de o igual a 0,2 de exceso molar. En tales condiciones la resina de polieterimida puede tener menos de o igual a 15 microequivalentes por gramo ( $\mu\text{eq/g}$ ) grupos ácido valorables, o, más específicamente menos de o igual a 10 g/microequivalentes grupos valorables de ácido, como se demuestra por valoración con solución de cloroformo con una solución de 33 por ciento en peso (% en peso) de ácido bromhídrico en ácido acético glacial. Los grupos ácido valorables se deben esencialmente a grupos terminales amina en la resina de polieterimida.

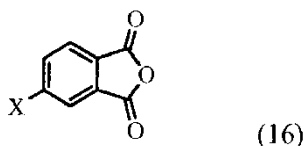
Una ruta para la síntesis de poliimidas procede a través de una bis(4-haloftalimida) que tiene la siguiente estructura (14):



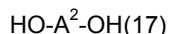
en la que R es como se describió anteriormente y X es un halógeno. La bis(4-haloftalimida) en la que R es un grupo 1,3-fenilo como se muestra en la fórmula (15) es particularmente útil.



Las bis(haloftalimida)s (14) y (15) se forman normalmente por condensación de aminas, por ejemplo, 1,3-diaminobenceno con anhídridos, por ejemplo, anhídrido 4-haloftálico (16):



Las polieterimidas pueden sintetizarse por la reacción de la bis(haloftalimida) con una sal de metal alcalino de un bisfenol, tales como bisfenol A o una combinación de una sal de metal alcalino de un bisfenol y una sal de metal alcalino de otro hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi en presencia o ausencia de catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados se describen en la patente US nº 5.229.482. Los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi adecuados incluyen los que tienen la fórmula (17)



en la que  $A^2$  es un radical hidrocarbonado aromático divalente. Los radicales  $A^2$  adecuados incluyen m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-bifenileno, y radicales similares.

Como se describió anteriormente, se pueden utilizar poliimidas puras en la formación de películas de poliimida moldeadas con disolvente. Sin embargo, en una forma de realización específica, las películas de poliimida comprenden hasta el 50% en peso, especialmente hasta 30% en peso, de una poliimida reciclada, en el que antes del reciclo la película de poliimida reciclada tiene una temperatura de transición vítrea de 210°C a 450°C. En una forma de realización, la poliimida pura se mezcla en estado fundido con la poliimida reciclada, por ejemplo, poliimida que ya se ha formado en una película. En otra forma de realización, la poliimida pura es un disolvente mezclado con poliimida reciclada, por ejemplo, poliimida que ya se ha formado en una película como se describió anteriormente. Las composiciones de poliimida que comprenden la poliimida reciclada puede entonces moldearse en una composición fundida y moldearse como se describe en la presente memoria, por ejemplo a partir de una composición que comprende 1 a 30% en peso de sólidos. En las formas de realización anteriores, el CET de la película que comprende la poliimida reciclada puede estar comprendido entre  $\pm 10$  ppm/°C de una película que tiene la misma composición sin la poliimida reciclada.

Como alternativa a la creación de una película moldeada con disolvente que tiene un CET inferior a 70 ppm/°C, en otra forma de realización menos de 60 ppm/°C, o en otra forma de realización, menos de 35 ppm/°C, se puede añadir una etapa adicional del proceso para reducir el CET de una película moldeada con disolvente que tiene un CET superior a 70 ppm/°C, superior a 60 ppm/°C, o en otra forma de realización, superior a 35 ppm/°C, a un CET inferior a 60 ppm/°C y en otra forma de realización menos de 35 ppm/°C, específicamente menos de 30 ppm/°C.

El CET de una película moldeada con disolvente se puede reducir por estiramiento biaxial como se describe en la patente US nº 5.460.890. Del mismo modo, el CET de una película extruida en estado fundido o de una película totalmente imidizada moldeada con disolvente se puede reducir por estiramiento biaxial térmicamente como se describe en la patente US nº 5.260.407. Resultarán evidentes para el experto en la materia los demás procedimientos conocidos de reducción del CET de una película de poliimida.

Por ejemplo, una película con un CET bajo en el plano se puede obtener a partir de composiciones de resina de poliimida porque la resina presenta una cristalinidad parcial después del templado, y las fases cristalinas se pueden alinear en dos dimensiones mediante estiramiento biaxial después de la extrusión. La película puede entonces endurecerse por calor, mientras es forzada en un marco limitado, volviendo la parte amorfa de la película de nuevo a una configuración no orientada al azar al tiempo que conserva la alineación de las fases cristalinas (y también produciendo dominios cristalinos más alineados). La alineación de las fases cristalinas da como resultado una película con un CET bajo. Dado que la parte amorfa del material vuelve a su estado aleatorio la película no presentará contracciones, incluso cuando se toma por encima de la Tg del material. Esto puede conducir a una película de dimensiones estables a las temperaturas flexibles de fabricación, debido a que los dominios cristalinos son estables a temperaturas superiores a 400°C. La película tiene una alta capacidad de supervivencia a la temperatura debido a la alta Tg del material y a la cristalinidad parcial. La Tg del material es superior a la temperatura de la prueba de flotador de soldadura, lo que hace que el material sobreviva también a esta prueba. Los cristales del polímero no funden hasta temperaturas superiores a 400°C, muy por encima de las temperaturas observadas durante fabricación flex. Los cristales actúan como reticulaciones eficaces por debajo de la Tm, manteniendo el material reunido para una capacidad de supervivencia a alta temperatura. La cinética de cristalización de la composición identificada a continuación es bastante lenta, permitiendo que el material se extruya fundido en una película antes de que tenga lugar una cristalización importante. La película puede entonces endurecerse por calor por encima de Tg para producir cristalinidad.

Una amplia gama de copolímeros de polieterimida que contienen una combinación de los monómeros de anhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA), dianhídrido de bisfenol A (BPADA), meta-fenilendiamina (mPD), y para-fenilendiamina (pPD) presentan la cristalinidad parcial y de alto calor necesario para que la película presente las propiedades deseadas. El polímero puede estar protegido en el extremo con anilina, por ejemplo. El alcance de la presente invención está destinado especialmente a comprender los monómeros y las protecciones terminales necesarias para tener cristalinidad parcial y para mantener la procesabilidad. Un ejemplo específico puede ser 80-100% de ODPA como dianhídrido y 30-100% de pPD como diamina, con 3,5-5% de anilina como el agente de protector del terminal.

Variando estas composiciones puede alterarse la cinética de cristalización para lograr el equilibrio deseado de procesabilidad y cristalinidad alcanzable para reducir el CET. En una forma de realización, la composición óptima desde el punto de vista de procesabilidad, ductilidad, cinética de cristalización lenta, y cristalinidad máxima alcanzable es un componente de dianhídrido que comprende 95% de ODPA y 5% de BPADA, en una base equivalente, y un componente de diamina que comprende 70% de mPD y 30 % PPD en una base equivalente, junto con 5% de anilina, basado en los equivalentes totales de componente de dianhídrido y componente de diamina.

Se obtienen muy buenas propiedades de película cuando se utiliza una combinación específica de dianhídridos, especialmente cuando se utilizan dianhídridos específicos en combinación con diaminas específicas. En una forma de realización, los dianhídridos comprenden anhídrido 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico y combinaciones de los mismos. Pueden estar presentes otros dianhídridos adicionales para ajustar las propiedades de las películas. En una forma de realización, sin embargo, la poliimida tiene menos de 15% molar de unidades estructurales procedentes de un miembro del grupo que consiste en ácido bifeniltetracarboxílico, un dianhídrido de ácido bifeniltetracarboxílico, un éster de ácido bifeniltetracarboxílico y combinaciones de los mismos.

Alternativamente, las poliimidadas se forman a partir de un componente de dianhídrido que consiste esencialmente en anhídrido 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico y combinaciones de los mismos. Incluso en otra forma de realización, las poliimidadas se forman a partir de un componente dianhídrido que consiste en anhídrido de 3,4'-oxidiftálico, anhídrido 3,3'-oxidiftálico, anhídrido 4,4'-oxidiftálico y combinaciones de los mismos.

Además, se ha descubierto que las películas que tienen excelentes propiedades se obtienen cuando el componente de diamina comprende 4,4'-diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno y combinaciones de los mismos. En una forma de realización, el componente de diamina consiste esencialmente en 4,4'-diaminodifenilsulfona, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno y combinaciones de los mismos. En otra forma de realización, el componente de diamina consiste en 4,4'-diaminodifenil sulfona, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-oxidianilina, 1,3-bis(4-aminofenoxi)benzeno, 1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno, y combinaciones de los mismos, y no se encuentran otras diaminas presentes.

Las poliimidadas se forman más ventajosamente a partir de unidades estructurales en las que el componente de diamina comprende más de o igual a 10% en moles de 4,4'-diaminodifenilsulfona, referido a los moles totales de componente de diamina. En una forma de realización, el componente de diamina comprende 10 a 100% en moles de 4,4'- diamino-difenilsulfona.

Las películas pueden tener un número de propiedades ventajosas, además de CET bajo, Tg útil, y baja retención de disolvente. En una forma de realización, la película es estable, es decir, se pierde menos del 5% de su peso inicial después de almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C, específicamente menos de 2% de su peso inicial después de almacenamiento en agua durante 24 horas a 25°C.

En una característica inesperada, los inventores han descubierto que las poliimididas, en particular, las polieterimididas que comprenden unidades derivadas de diaminas específicas, pueden formularse para que presenten un CET relativamente constante mientras que consiguen una Tg de 220-375°C. Este resultado es inesperado, ya que habitualmente en las películas termoplásticas amorfas, el CET varía con Tg en una relación lineal. Por lo tanto, es posible seleccionar una Tg deseada mientras se mantiene un CET específico.

Las soluciones líquidas de revestimiento, soluciones de moldeo de películas, recubrimientos, y las películas moldeadas con disolventes de la presente invención tienen muchos y variados usos. Las soluciones de recubrimiento se pueden aplicar a una variedad de sustratos utilizando cualquier procedimiento de revestimiento adecuado, por ejemplo, inmersión, cepillado, pulverización, limpieza y similares, y después se calienta para evaporar el sistema disolvente y formar recubrimientos resinosos de poliimida curada y/o películas moldeadas con disolvente. La temperatura preferentemente se aumenta poco a poco para producir recubrimientos resinosos lisos. La reacción de formación de poliimida procede ventajosamente a una temperatura de 125°C a 450°C o más. Se puede utilizar una variedad de sustratos, por ejemplo cobre, silicio, aluminio, oro, plata, níquel, vidrio, cerámica y un polímero, incluyendo una capa polimérica de desprendimiento. Teniendo el primer y el segundo sustratos las mismas o diferentes composiciones pueden estar colocados en lados opuestos de la película de poliimida moldeada con disolvente.

En una forma de realización, las soluciones de revestimiento y moldeo se utilizan para la fabricación de un laminado que comprende la película de poliimida moldeada con disolvente, una capa conductora que comprende un metal, en el que una cara de la película está colocada de modo que se adhiera a una cara de la capa conductora. El metal conductor puede ser cobre, plata, oro, aluminio, o una aleación que comprende al menos uno de los metales anteriores. En una forma de realización específica, el metal es cobre y en el que la película moldeada con disolvente tiene un coeficiente de expansión térmica inferior a 35 ppm/°C.

En otra forma de realización, las presentes soluciones de recubrimiento y moldeo se pueden emplear para la fabricación de películas para placas de circuitos, incluidas las placas para circuitos flexibles. En esta forma de realización, una película de poliimida moldeada con disolvente está colocada de modo que se adhiera sobre un sustrato conductor de la electricidad, por ejemplo una cara de una capa de metal tal como cobre, en el que el metal es grabado para proporcionar un circuito. Un segundo sustrato, por ejemplo, otra capa de un metal conductor tal como cobre, silicio, aluminio, oro, plata o níquel, puede estar colocado en una cara de la película opuesta al primer sustrato. El circuito impreso flexible puede comprender además una capa dieléctrica que comprende un segundo material dieléctrico distinto del de la película de poliimida.

Otros artículos específicos que se pueden fabricar utilizando películas de poliimida moldeadas con disolvente incluyen condensadores, que en su forma de realización más sencilla comprenden una película de poliamida moldeada con disolvente colocada entre dos capas conductoras de la electricidad, por ejemplo, dos capas de cobre.

Aún en otra forma de realización, las soluciones se pueden utilizar como esmaltes para alambre para formar recubrimientos resinosos aislantes sobre alambre de cobre y aluminio. En esta forma de realización, la película de poliimida forma un recubrimiento sobre un alambre conductor de la electricidad que rodea al menos una parte de la superficie radial del alambre.

Las soluciones también pueden utilizarse como barnices para recubrimiento o impregnación de diversos sustratos tales como bobinas de alambre previamente aislado (por ejemplo, en bobinas de motores y generadores), así como telas tejidas y no tejidas, y similares. Las películas moldeadas con disolventes de la presente invención también se pueden utilizar para aplicaciones en placa flexible de circuitos impresos (FPC), microchip sobre soporte flexible (chip-on-flex) (COF), y cinta de unión automática (TAB). El término "artículos" también puede incluir conos, cintas y etiquetas, envolturas de cables, etc.

## Ejemplos

Sin más explicaciones, se cree que el experto en la materia puede, utilizando la descripción en la presente memoria, crear y utilizar la presente invención. Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar orientación adicional para los expertos en la materia de la puesta en práctica de la invención reivindicada. Estos ejemplos se proporcionan como representativos del trabajo y contribuyen a la enseñanza de la presente invención. Por consiguiente, estos ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención en modo alguno. A menos que se especifique lo contrario a continuación, todas las partes se expresan en peso y todas las temperaturas en grados Celsius.

## Materiales

El ODPA es un monómero de dianhídrido conocido también como anhídrido 4,4'-oxidiftálico (CAS n° 1823-59-2), que puede prepararse como se describe en las patentes US n° 6.028.203, n° 4.870.194 o n° 5.021.168. El ODPA (pureza del 99%) era de Chriskev Company, Lenexa, Kansas, EE.UU.

El BPDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, que se puede adquirir en Chriskev Company, con sede en Leawood, Kansas.

5 El PMDA es un monómero de dianhídrido también conocido como dianhídrido piromelítico, que se puede adquirir en Aldrich Chemical Company, con sede en Milwaukee, Wisconsin.

10 El BPADA es un monómero de dianhídrido conocido también como dianhídrido de 2,2-bis [4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil] propano, que se puede adquirir en Aldrich Chemical Company, con sede en Milwaukee, Wisconsin.

El BTDA es un monómero de dianhídrido conocido también como dianhídrido 3,3'-benzofenonatetracarboxílico que se puede adquirir en TCI America, con sede en Portland, Oregon.

15 El BPhDA es un monómero de dianhídrido conocido también como dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)bifenilo, que se puede preparar como se describe en el *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1985, vol. 23(6), págs. 1759-1769.

20 El DDS es un monómero de diamina conocido también como 4,4'-diaminodifenilsulfona, que se puede adquirir en Chriskev Company, con sede en Leawood, Kansas.

El MPD es un monómero de diamina conocido también como meta-fenilendiamina, que se puede adquirir en Aldrich Chemical Company, con sede en Milwaukee, Wisconsin.

25 El PPD es un monómero de diamina conocido también como para-fenilendiamina, que se puede adquirir en Aldrich Chemical Company, con sede en Milwaukee, Wisconsin.

El ODA es un monómero de diamina conocido también como 4,4'-oxidianilina, que se puede adquirir en Chriskev Company, con sede en Leawood, Kansas.

30 El 1,3,4-APB es un monómero de diamina conocido también como 1,3-bis(4-aminofenoxi)benceno, que se puede adquirir en Chriskev Company, con sede en Leawood, Kansas.

35 El 1,3,3-APB es un monómero de diamina conocido también como 1,3-bis(3-aminofenoxi)benceno, que se puede adquirir en Chriskev Company, con sede en Leawood, Kansas.

La TPPBr es una sal de fosfonio conocida también como bromuro de tetrafenilfosfonio, que se puede adquirir en Fluorochem Ltd., con sede en Old Glossop, Reino Unido.

40 La montmorillonita de sodio es un silicato laminar inorgánico, que se puede adquirir en Sud-Chemie, con sede en Düsseldorf, Alemania.

El dianhídrido de bisfenol A (BPADA) (pureza 97,7%) se adquirió en GE Plastics.

45 El tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenil-pirilio, la anilina, la 4-fenoxianilina, el 4-cumilfenol, el carbonato de potasio, el 1-fluoro-4-nitro-benceno, el paladio sobre carbono, y el formiato de amonio se adquirieron en Aldrich.

Los ejemplos se realizaron con los siguientes términos que están definidos:

50 DSC: La calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en un Perkin Elmer DSC 7 con un ritmo de calentamiento de 20°C/min y la de transición vítrea se determinó en el segundo calentamiento. Este procedimiento se basa en la norma ASTM D3418.

55 DMA: Unas muestras de película cortadas con precisión para proporcionar una longitud, una anchura y un espesor conocidos se analizaron en un analizador dinamomecánico en modo de tracción con una frecuencia de 1 Hz y ritmo de calentamiento de 5°C/min en el intervalo de temperatura de 40-350°C. El análisis dinamomecánico (ADM) se lleva a cabo de conformidad con la norma ASTM D5026, con la excepción de que sólo se prueba una muestra de ensayo. La temperatura de transición vítrea (Tg) se determina por el punto máximo de la curva delta bronceada.

60 ATM: Se midieron los valores de CET de películas moldeadas en un analizador termomecánico con una ritmo de calentamiento de 5°C/min desde 0 hasta 250°C. Los valores de CET se calcularon a partir de la pendiente en el intervalo de 30 a 200°C.

65 Agua en equilibrio: El contenido de agua en equilibrio se definió como el contenido de humedad de películas en reposo en condiciones ambientales en el laboratorio durante 72 h (aproximadamente a 25°C y 70% de humedad relativa). El contenido de humedad se midió pesando con precisión una muestra de película de 10,2 centímetros x 1,27 centímetros x 63,5 micrómetros (aproximadamente 4 pulgadas x 0,5 pulgadas x 0,0025 pulgadas) antes y

después del secado. Las películas se pesaron (a 0,00005 g), se secaron en una estufa a 150°C durante 4 h, y a continuación se pesaron inmediatamente para determinar la pérdida de humedad. El contenido de agua en equilibrio es la pérdida de masa tras el calentamiento dividido por la masa de la película seca en tanto por ciento.

- 5 Absorción de la humedad: Las muestras de película secadas (estufa a 150°C durante 4 h) de masa conocida se sumergieron en agua durante 72 horas a temperatura ambiente (25°C). Después de este período, se retiraron del agua las películas y se eliminó por secado el exceso de humedad con un Kimwipe. La absorción de humedad es la absorción en masa tras empapado en agua dividido por el peso de la película seca en tanto por ciento.
- 10 Solubilidad: Un resultado positivo indica que a una concentración de 10% de sólidos, la película moldeada totalmente imidizada de la solución de poli(ácido ámico) se disuelve en dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona (disolvente indicado en la prueba) y puede pasar a través de un filtro de 0,45 micrómetros .

**Ejemplo 1, parte A**

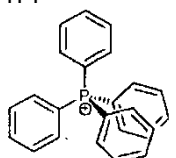
15 Procedimiento para la preparación de una arcilla modificada con compuestos orgánicos (arcilla orgánica).

La arcilla modificada con compuestos orgánicos se preparó por intercambio iónico en agua o una combinación de agua y un alcohol, o agua y acetonitrilo. La Na<sup>+</sup> MMT (arcilla con contraiones de sodio) se dispersó en agua o en la combinación de agua/disolvente a una concentración de 1 a 5% en peso de nanoarcilla, y se calentó a 80°C. El catión orgánico, bromuro de tetrafenilfosfonio, se disolvió o se dispersó en agua o una combinación de disolventes como anteriormente en una proporción tal que cuando se añadió la solución o dispersión del catión orgánico a la dispersión de arcilla se encontraban cationes orgánicos iguales o en exceso de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla dispersada. A continuación, la mezcla se calentó a reflujo durante 1 a 2 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la arcilla modificada se recogió por centrifugación. El sobrenadante se separó por vertido, y la arcilla modificada sólida se lavó redispersando la arcilla en agua desionizada o una combinación de disolventes en agua desionizada y se recogió por centrifugación. La solución de lavado se separó por vertido y el proceso de lavado se repitió dos veces más. Después de la centrifugación final, la arcilla sólida se secó en una estufa y a continuación se molió hasta un polvo fino.

**Ejemplo comparativo 1, parte B**

Ejemplo detallado: Se dispersaron 2,0 g de arcilla Na<sup>+</sup> MMT (capacidad de intercambio catiónico de 0,000926 moles de Na<sup>+</sup>/g de arcilla; 0,001852 moles de cationes totales) en 200 ml de una mezcla 50/50 de agua desionizada y etanol y se llevó a reflujo. Se añadió bromuro de tetrafenilfosfonio (1,4167 g, 0,002216 moles) y la dispersión se dejó en agitación a reflujo durante dos horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a cuatro tubos de centrifugadora de 50 ml. Los tubos se colocaron en una centrifugadora y se centrifugaron a 3.000 rpm durante 5 min. El sobrenadante se separó por vertido, la arcilla se volvió a dispersar en una mezcla 50/50 reciente de agua desionizada y etanol para lavar el sólido restante, y el sólido se recogió de nuevo por centrifugación. El procedimiento de lavado se repitió dos veces más. Después de la última centrifugación y decantación el sólido restante se secó en una estufa a 120°C durante dos horas y a continuación se molió hasta un polvo fino. La tabla 1 muestra las propiedades de arcilla orgánica montmorillonita modificada con compuestos orgánicos.

Tabla 1

Modificador	Separación d (angstroms)	P.M. Del modificador	Pérdida de peso en TGA en atm. N <sub>2</sub> a 900°C (%)	Pérdida de TGA al 5% en atm. N <sub>2</sub> (°C)	Pérdida de peso a 400°C en atm. N <sub>2</sub> durante 30 min. (%)
TPP 	17,8	339,4	25,0	449,0	3,1

**Ejemplo comparativo 2**

50 Película moldeada con disolvente que comprende compuesto de arcilla orgánica de poliimida

La arcilla de montmorillonita tratada con tetrafenilfosfonio del ejemplo comparativo 1 (TPP-MMT) se dispersó en NMP con la ayuda de exposición a ultrasonidos. Se añadió oxidianilina (ODA) a la solución resultante y se agitó mecánicamente hasta que la diamina se disolvió completamente a temperatura ambiente. Se añadió a continuación a la solución dianhídrido oxidiftálico (ODPA) y se volvió a dispersar con agitación mecánica para formar una solución viscosa de poli(ácido ámico) en 20% en peso de sólidos. La solución se dejó reaccionar a temperatura ambiente

durante 12 horas. La solución se moldeó sobre un sustrato de vidrio a 70°C y se imidizó por calentamiento sucesivos a 70°C durante 2 horas, 150°C durante 4 horas, 200°C durante 1 hora y 300°C durante 1 hora. La película de poliamida nanorrellena resultante se despegó del sustrato de vidrio para la prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5

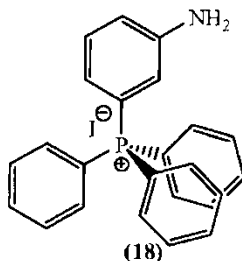
Tabla 2

Ej. nº	Polímero	Nanoarcilla	Silicato, % en peso	CTE (ppm/°C) 2ª exploración (0-200)	Reducción de CTE, % (2ª exploración)	Reducción de CTE normalizada, % (2ª exploración)
2A	44ODPA-44ODPA	Ninguna	0	44,0	0%	
2B	44ODPA-44ODPA	sí	3,8	39,4	11%	2,8%
2C	44ODPA-44ODPA	sí	7,5	37,2	15%	2,1%
2D	44ODPA-44ODPA	sí	15,0	30,9	30%	2,0%

**Ejemplo 3**

10

Preparación de yoduro de (3-aminofenil)trifenilfosfonio (18)



15 A un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 3000 ml equipado con un condensador, agitador mecánico y entrada de gas, se le añadieron 329,33g (1,25 moles) de trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), Pd(acetato)<sub>2</sub> (2,82 g, 0,0126 moles) y 1600 ml de xileno desgasificado. La mezcla se agitó en atmósfera de argón hasta que se disuelve la PPh<sub>3</sub>. Se añadió m-yodoanilina (aproximadamente 275,00 g; 1,25 moles) y la solución de color amarillo-anaranjado se calentó a reflujo durante alrededor de 80 minutos. El compuesto de fosfonio producto (yoduro de (3-aminofenil)trifenilfosfonio) se separó de la solución como un sólido de color amarillo-anaranjado. Se evitó el exceso de reflujo para evitar la decoloración del compuesto de fosfonio producto. El avance de la reacción se controló utilizando cromatografía en capa fina (TLC) con una solución de revelado hexano/acetato de etilo 50/50. Después del reflujo, se filtró el producto. El producto 15 volvió a poner en suspensión con tolueno caliente, y se agitó durante 15 minutos. La solución se filtró a continuación y se enjuagó con más tolueno/xileno. Tras el secado en una estufa de vacío a 150°C

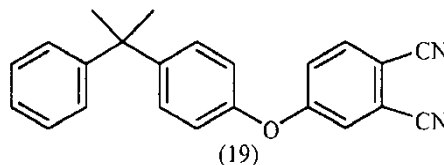
20

25 durante 20 horas, se obtuvieron 585,01g de producto blanquecino con un rendimiento del 96%. El punto de fusión y los datos de RMN son coherentes con la estructura de producto (15). P.F.: 316,0°C. <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8-6,6 (m, 19H, aromáticos), 5,88 (s, 2H).

**Ejemplo 4**

30

Preparación de 4-(4-cumil)-fenoxi-ftalonitrilo (19)



35 Un matraz de 3 litros se cargó con 4-cumilfenol (170,9 g, 0,80 moles), 4-nitroftalonitrilo (150 g, 0,87 moles), carbonato de potasio (155,8 g, 1,13 moles) y dimetilformamida (1,4 l). La solución se calentó en atmósfera de nitrógeno con agitación a aproximadamente 90°C durante aproximadamente 100 minutos. La evolución de la reacción se controló por cromatografía de capa fina. La mezcla de reacción de color marrón oscuro se enfrió y se añadió una solución de HCl 2 M (600 ml) con agitación. La capa orgánica se extrajo con cloroformo (3 x 300 ml). La capa de cloroformo se separó, y se lavó con agua (3x100 ml), y se secó (MgSO<sub>4</sub>). La mezcla se filtró y el disolvente

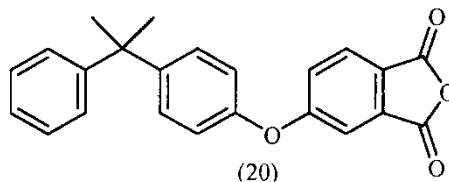
40



se evaporó en un baño de aceite caliente a una temperatura de más de aproximadamente 100°C para proporcionar nitrilo en bruto (15) como un aceite viscoso verde (278 g, rendimiento del 84%). <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,09 (d, 1H), 7,78 (d, 1H), 7,40-7,15 (m, 8H), 7,10 (d, 2H), 1,66 (s, 6H, Me).

## 5 Ejemplo 5

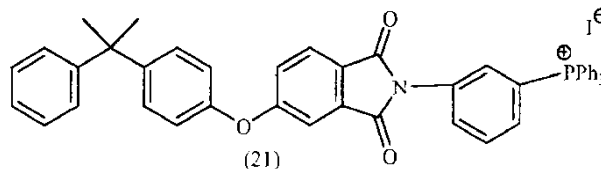
Preparación del anhídrido 4-(4-cumil)fenoxi-ftálico (20)



10 Un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 3 l se equipó con un condensador, agitador mecánico y un embudo de adición. El matraz se cargó con 4-(4-cumilfenoxi)-ftalonnitrilo (278 g, 0,82 moles) y ácido acético (1,6 l). El embudo de adición se llenó con ácido sulfúrico al 70% (670 ml). La solución se calentó a 120°C, y después se añadió sulfúrico gota a gota a la mezcla de reacción durante 2 horas. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante la noche (12 horas). La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió en una mezcla de hielo-agua (aproximadamente 1 kg). El producto se extrajo con acetato de etilo (3 x 300 ml). La capa de acetato de etilo se aisló y se secó con MgSO<sub>4</sub>. La solución se filtró para eliminar el MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio. El líquido de color marrón resultante se secó en una estufa de vacío a 160°C durante la noche. Esto produjo el anhídrido deseado (17) como un aceite viscoso de color marrón (276 g, rendimiento del 94%). <sup>1</sup>H-RMN (δ, D6-DMSO): 7,96 (d, 1H), 7,50-7,20 (m, 9H), 7,03 (d, 2H), 1,76 (s, 6H, Me).

## Ejemplo 6

Síntesis de cumilPA-mATPP-I (21)



30 Un recipiente de reacción de 500 ml de vidrio equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno y salida de gas, se cargó con 66,27 g (0,1848 mol) de anhídrido 4-(4-cumil)fenoxi-ftálico y 88,97 g (0,1848 mol) de yoduro de 3-(aminofenil)trifenilfosfonio (yoduro de mATPP). El recipiente se colocó a continuación en un recinto con manta de calentamiento y se calentó a aproximadamente 300°C para producir una mezcla de reacción fundida. Después de agitar durante aproximadamente unos tres minutos, se aplicó vacío para eliminar el agua formada como subproducto. Después de aproximadamente 15 minutos de tiempo total de reacción, la mezcla de reacción se vertió en una bandeja de teflón y se enfrió para proporcionar el compuesto (18) (145,19 g, 95,6%) como un cristal marrón suave. <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,7-7,8 (31H, aromático), 1,68 (s, 6H).

## Ejemplo 6A

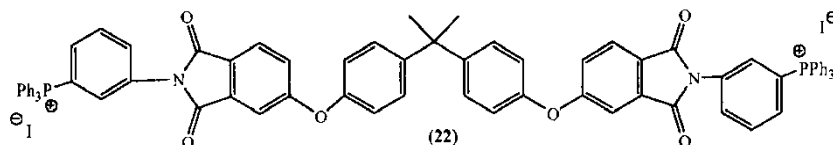
40 Síntesis alternativa en un solo reactor de cumilPA-mATPP-I (18)

Los reactivos, yoduro de m-aminotetrafenilfosfonio, 22,14 g (0,046 mol), y anhídrido 4-cloroftálico, 8,40 g (0,046) se pesaron y se añadieron a un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con un condensador Dean-Stark y se disolvieron en 150 ml de *o*-diclorobenceno. El contenido se calentó a reflujo y se eliminó el agua por destilación azeotrópica y una purga de nitrógeno. Después de 4 h a reflujo, se añadieron 10,78 g de cumilfenolato de sodio (0,046 moles) y el contenido se agitó y se calentó durante otras 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se vertió en 400 ml de éter etílico y el sólido resultante se recogió por filtración a vacío. El sólido se volvió a disolver en 100 ml de cloroformo y la solución resultante se vertió en 300 ml de éter etílico. El sólido resultante se recogió por filtración a vacío y se secó a vacío durante la noche. <sup>13</sup>C-RMN fue consistente con la estructura. Rendimiento global: aproximadamente 60%.

**Ejemplo 7**

Síntesis de BPADAPA-mATPP-I (22)

5



Se agitaron conjuntamente 58,0g (0,1114 mol) de dianhídrido de bisfenol A (BPADA) y 107,27 g (0,2229 mol) de yoduro de 3-amino-fenil)trifenilfosfonio (mATPP-I) I. La mezcla seca se añadió a un matraz de reacción de vidrio utilizando un embudo largo de papel para evitar que los reactivos se peguen a la parte interior superior del matraz. El matraz de reacción se evacuó y se rellenoó con nitrógeno dos veces. El calentador externo se encendió y se ajustó a aproximadamente 300°C. En cuanto a reactivos fundidos, se formó una solución de color pardo. Una vez los reactivos se habían fundido durante 3 a 5 minutos, el matraz de reacción se evacuó para eliminar el agua. La presión inicial se fijó en 600 milibares (mb) y sucesivamente se bajó a 10 mb. Cuando se completó la reacción, la presión se fijó de nuevo a 1000 mb y se apagó el agitador. La bis-imida difosfonio producida (19) se enfrió para producir 158,48 g (98,28%) de un cristal marrón. <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,1-7,1 (m, 52H, aromáticos), 1,73 (s, 6H).

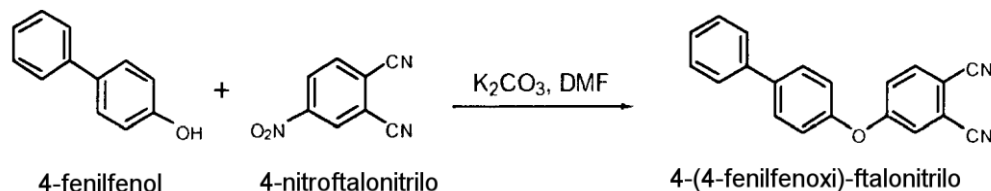
10

15

**Ejemplo 8**

Síntesis de 4-(4-fenilfenoxi)-ftalonitrilo

20

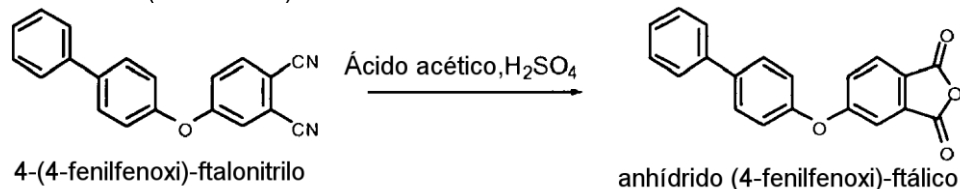


Un matraz de fondo redondo de 1 l de 3 bocas redondo, se cargó con 4-fenilfenol (45,7 g, 0,27 mol), 4-nitroftalonitrilo (50 g, 0,29 moles), carbonato de potasio (51,9 g, 0,38 moles) y dimetilformamida (470 ml). La solución resultante se calentó en atmósfera de nitrógeno con agitación a 90°C durante 1,5 horas (la evolución de la reacción puede seguirse por TLC). La mezcla de reacción de color marrón oscuro se vertió a continuación en solución acuosa de HCl 2 M (300 ml) con agitación. El producto precipitó como un polvo de color marrón pálido. El polvo se recogió por filtración y se secó en una estufa de vacío a 150°C para proporcionar el producto deseado (71 g, rendimiento del 94%). <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,13 (d, 1H), 7,87 (d, 1H), 7,80 (d, 2H), 7,70 (d, 2H), 7,55-7,35 (m, 4H), 7,30 (d, 2H).

25

30

Síntesis de anhídrido 4-(4-fenilfenoxi)-ftálico



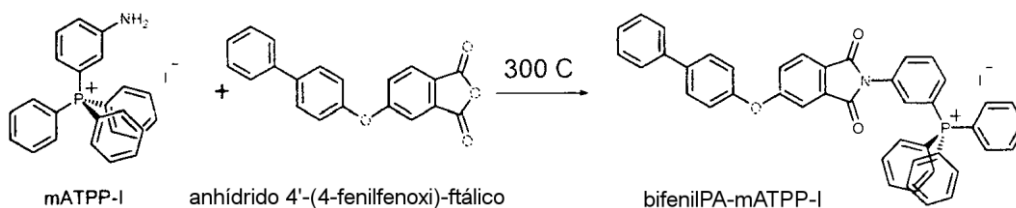
Un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1 l se equipó con un condensador, agitador mecánico, y un embudo de adición. El matraz se cargó con 4-(4-fenilfenoxi)-ftalonitrilo (71 g, 0,24 moles) y ácido acético (450 ml). El embudo de adición se llenó con ácido sulfúrico al 70% (200 ml). La solución se calentó a 120°C, y a continuación se añadió sulfúrico gota a gota a la mezcla de reacción durante 2 horas. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante la noche (12 horas). La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió en una mezcla de hielo-agua (~ 1 kg). El producto precipitó como un polvo de color marrón pálido. El polvo se recogió por filtración, y se purificó más por recristalización utilizando anhídrido acético (255 ml). El cristal se recogió por filtración y se secó en una estufa de vacío a 150°C durante la noche para proporcionar el producto deseado (75,0 g, rendimiento del 99%). P.F. 199°C. <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,11 (d, 1H), 7,82 (d, 2H), 7,71 (d, 2H), 7,58 (dd, 1H), 7,55-7,35 (m, 4H), 7,30 (d, 2H).

35

40

45

Síntesis de modificador bifenílPA-mATPP-I



5 Un recipiente de reacción de vidrio de 250 ml se equipó con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno y salida de gas. Se añadieron anhídrido 4-(4-fenilfenoxi)-ftálico (15,8 g, 0,050 mol) y mATPP-I (24,0 g, 0,050 moles). El recipiente se colocó entonces en un recinto con manto de calentamiento y se calentó a 300°C. La reacción únicamente pudo ser agitada cuando los reactivos comenzaron a fundirse/disolverse. Después de tres minutos de agitación de los reactivos fundidos, se aplicó vacío para eliminar el subproducto agua. Después de 15 minutos de tiempo total de reacción, el producto líquido de color marrón se vertió en una bandeja de teflón después de lo cual se enfrió para formar un sólido liso de similar a vidrio marrón. La reacción produjo 36,3 g de producto proporcionando un rendimiento del 93%. <sup>1</sup>H RMN (δ, D6-DMSO): 8,10-7,25 (m, 31H).

15 **Ejemplos 9 a 12**

Procedimiento general para preparación de composiciones de arcilla orgánica

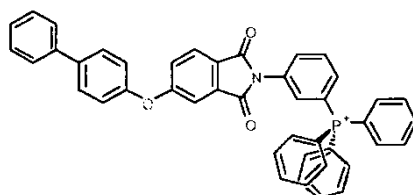
20 Una arcilla inorgánica (montmorillonita de sodio, "Na-MMT", disponible en Southern Clay, Inc.) se puso en suspensión en 75 volúmenes de agua desionizada ("agua MilliQ") con respecto al peso de la arcilla y se agitó a temperatura ambiente (22-25°C) durante 1 hora y a continuación a 90-95°C durante 1 hora. La solución de sal de organofosfonio de los ejemplos 36 en metanol o acetonitrilo se añadió a continuación en porciones a la suspensión de la arcilla inorgánica, la masa de reacción se agitó durante 18 a 20 horas entre 65 y 95°C. Después de enfriar la composición de arcilla orgánica en bruto se filtró y se lavó hasta que los lavados estaban exentos de haluro y a continuación se secó entre 125 y 150°C hasta peso constante para producir las estructuras mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3

Ej. n°	Estructura
9	
10	
11*	
12	
*: Ejemplo comparativo	

**Ejemplo 12**

## 5 Procedimiento específico para la síntesis de bifenilPA-mATPP-MMT



BifenilPA-mATPP-I: P.M. = 779,6

- 10 Un matraz de fondo redondo de 3 l equipado con un agitador mecánico se cargó con montmorillonita de sodio (20 g, 0,021 eq. mol.) y agua desionizada (1,6 l). La solución se agitó y se calentó a 85°C, y la montmorillonita de sodio se dispersó bien. Se añadió una solución a 60°C de bifenilPA-mATPP-1 (17,9 g, 0,023 moles) en acetonitrilo (360 ml) a la suspensión de montmorillonita de sodio durante 10 min. Después de la adición de la solución de sal de la mezcla de reacción se agitó a 85°C durante otras 3 horas. La montmorillonita modificada se recogió por filtración, y se lavó con agua caliente (2 l, 80°C) para eliminar la impureza de sal inorgánica. La arcilla modificada se purificó más redispersándola en acetonitrilo (1,5 l) a 60°C, seguido de filtración para eliminar el exceso de sal de piridinio. La arcilla purificada se secó al vacío durante 24 horas a 150°C y se molió para proporcionar un polvo fino (27,9 g, rendimiento del 88%).

20 **Ejemplos 13 a 21**

Solución de exfoliación de arcillas orgánicas modificadas

- 25 Los ejemplos 13 a 21 se prepararon utilizando el siguiente protocolo. Se pusieron en suspensión muestras de nanosilicato modificado en 25 g de disolvente en 4,6% de silicato en peso. La muestra se homogeneizó utilizando un homogeneizador rotor-estator, 10 mm de punta de diente de sierra a aproximadamente 9.000 RPM durante 10 minutos. Después de la homogeneización, las muestras parecían bien dispersadas. A continuación se sometieron a ultrasonidos utilizando un generador de ultrasonidos Sonics VCF 1500W equipado con una bocina sónica de 1/2" durante 10 minutos. Se realizó un análisis de DRX en la mezcla nanosilicato/disolvente sometida a ultrasonidos (véase la Tabla 4).

Tabla 4: Aumento de separación d de nanoarcillas en disolvente

Ej. nº	Sistema Modificador/ arcilla	Disolvente	Separación d de polvo seco (angstroms)	Separación d tras homogeneización (angstroms)	Separación d tras ultrasonidos (angstroms)
13	9	Anisol	17,8	18,7	La mayoría/todos exfoliados
14	9	NMP	17,8	85, 18,5	Pico pequeño a 18,5
15	9	DMAc	17,8	18,5	78, 51, pequeño pico a 18,5
16	9	Veratrol	17,8	86, 60	Picos > 40
17	8	Anisol	27	64, 40	29
18	8	NMP	27	49, 31, 27	60, 52, 45
19	7	Veratrol	25,5	83, 65, 46, 32	La mayoría/todos exfoliados
20	10	Anisol	25	>50	Pico pequeño a 29, algunos picos de 1 g
21	10	Veratrol	25	Muchos > 28	Muchos > 28

35 **Ejemplos 22 a 37**

Formación de nanocompuestos de PEI

- 40 Un procedimiento típico para la formación de nanocompuestos de polieterimida es el siguiente. Las composiciones de la muestra de los experimentos 11 a 19 se pusieron en suspensión en soluciones de polieterimida. El disolvente se eliminó rápidamente a 400°C, las películas se prensaron de estos materiales compuestos, y se realizó el análisis por MET (véase la Tabla 2 y Tabla 3). Se observaron diferencias claras en el grado de exfoliación entre diversos nanosilicatos modificados. No se observaron grandes diferencias en las imágenes de MET entre diferentes tipos de PEI o los diferentes disolventes estudiados.

**Ejemplo 38 a 49**

Extrusión de película de nanocompuestos de PEI mezclados con disolvente

5  
10  
15  
20

Para la extrusión de la película de este material, varios lotes de catión/arcilla del experimento 7 se sometieron a ultrasonidos en veratrol. Cada lote contiene 2,7% de nanosilicato modificado en 500 ml de veratrol. Estas mezclas se sometieron a ultrasonidos en un matraz de fondo redondo de 1000 ml sumergido en un baño de agua utilizando un Branson 450W Sonifier equipado con una sonda sónica de 1/2" a ~40% potencia de salida durante aproximadamente 16 horas. Se procesaron y combinaron cinco lotes. Este material era disolvente mezclado con un 20% en peso de solución de BPADA-DDS polieterimida en veratrol. Esta mezcla se precipitó a continuación en un mezclador en presencia de metanol, se secó para eliminar el disolvente en una estufa de vacío a 220°C, se mezcló con ODPa-DDS polieterimida en la proporción de BPADA-DDS polieterimida: ODPa-DDS polieterimida descrita en la Tabla 4, y se extruyó en película una extrusora PRISM de 16 mm equipada con un tornillo de ventilación/acabado y una boquilla de película de 7,62 cm. (3 pulgadas). La composición de resina se alimentó a un ritmo de alrededor de 227 gramos por hora (0,5 lb. por hora). La velocidad del tornillo se fijó en 200 rpm, temperatura del barril en 370°C y la temperatura del molde de la película en 380°C. En los ejemplos 37 a 46, la ODPa-DDS polieterimida se mezcló con la BPADA-DDS polieterimida nanorrellena precipitada y se extruyó. En el ejemplo 36 y en el ejemplo 47, la ODPa-DDS polieterimida se extruyó una vez antes de mezclarla con la BPADA-DDS polieterimida nanorrellena precipitada. La mezcla se extruyó a continuación una segunda vez.

Tabla 5.: Propiedades de nanocompuestos de polieterimida preparados por mezcla en solución

	% en peso final de silicato	Sistema Modificador/ arcilla	% en peso de silicato en la solución mezclada BPADA-DDS polieterimida	Extrusiones de ODPA-DDS polieterimida	ODPA-DDS polieterimida:BPADA-DDS polieterimida	TEM	CTE MD	CTE TD	T <sub>g</sub>
38	0			Extruida dos veces			58,2		
39	5	7	5	Extruida una vez	0:100	sí	48,68	50,92	233
40	10	7	10	Extruida una vez	0:100	sí	38,41	41,76	226
41	0			Extruida una vez	31:69	no	48,51	53,1	262,8
42	7	7	15	Extruida una vez	31:69	sí	33,02	36,04	252
43	0			Extruida una vez	60:40		53	53	
44	3	7	10	Extruida una vez	60:40	sí	45,95	43,09	267
45	5	7	15	Extruida una vez	60:40	sí	38,88	39,72	260
46	7	7	15	Extruida una vez	60:40	sí	38,54	39,25	258
47	7	7	15	Extruida una vez	60:40	sí			
48	7	7	15	Extruida una vez	60:40	sí	28,7	32,75	266
49	7	7	15	Extruida dos veces	60:40	sí			

La figura 3 muestra las pruebas de MET de la equivalencia del procedimiento de precipitación (en compuesto no disolvente) de la eliminación del disolvente con el procedimiento de desvolatilización directa. La película resultante tenía una carga de nanosilicato de 7%, un CET de la dirección de la máquina de 33,0ppm/°C, y una T<sub>g</sub> de 255°C. Una película con la misma proporción de BPADA-DDS polieterimida a ODPa-DDS polieterimida sin arcilla tiene un CET de la dirección de la máquina de 48,5ppm/°C y una T<sub>g</sub> de 262°C. Una película se extruyó también con una proporción de BPADA-DDS polieterimida:ODPA-DDS polieterimida de 60:40 y una carga de nanosilicato del 7%. Esta película tenía un CET de la dirección de la máquina de 28,7ppm/°C y una T<sub>g</sub> de 266°C.

#### Ejemplo 50

Preparación de nanocompuestos de PEI utilizando un generador de ultrasonidos a través de flujo

La exposición a ultrasonidos en una celda de flujo se ha demostrado que también es eficaz en la exfoliación del nanosilicato del ejemplo 7 en veratrol. Una solución de 2,7% de nanosilicato del experimento 7 en 500 ml de veratrol se sometió a ultrasonidos utilizando un Advanced Sonics DRC-4-DPP-Hastelloy con un generador de ultrasonidos SAE-DRC-DPP de celda de reacción de doble frecuencia. La mezcla nanosilicato/veratrol se bombeó a través del generador de ultrasonidos a 10 ml/min, un pase cada vez. Se realizaron veinticinco pases, y el tiempo total en la zona sónica del reactor de célula de flujo fue de 37,5 minutos. La mezcla nanosilicato/veratrol expuesta a ultrasonidos se puso en suspensión en una solución de BPADA-DDS polieterimida 20% en veratrol, se precipitó en metanol, se colocó en una estufa de vacío a 220°C para eliminar el exceso de disolvente, se prensó en una película, y se analizó por MET para la exfoliación. La figura 4 muestra la comparación de la película preparada en el experimento 7 con nanosilicato sometida a ultrasonidos en la celda de flujo con la película preparada en el experimento 7 sometida a ultrasonidos en modo discontinuo utilizando el generador de ultrasonidos de sonda. Estos dos procedimientos dan resultados equivalentes por MET.

#### Ejemplo 51

Ejemplo detallado de la película moldeada con disolvente con nanocarga para reducir el CET

La arcilla Cloisite 30B de Southern Clay se dispersó en N,N-dimetilacetamida (DMAc) (13 g de arcilla en 500 ml de disolvente) por mezclado de alto cizallamiento con un mezclador Silverson. Los monómeros, anhídrido 4,4'-oxidiftálico (0,5640 g), 4,4-diaminodifenilsulfona (0,3611 g), y oxidianilina (0,0903g) se añadieron a la dispersión de arcilla y la mezcla se diluyó con más DMAc para proporcionar una mezcla final de 12,5% de sólidos (polímero a disolvente) y 3% de carga (arcilla de polímero). El vial se inertizó con N<sub>2</sub> y se agitó durante la noche para formar una solución de ácido poliámico viscoso. Esta solución después se vertió sobre portaobjetos de microscopio de vidrio previamente limpiados y se imidizó utilizando el perfil de calentamiento descrito anteriormente. La película de poliamida nanorrellena resultante se despegó del sustrato de vidrio para la prueba. La película resultante tenía una T<sub>g</sub> = 304°C y un CET de 44 ppm/C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición de compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende las etapas siguientes:

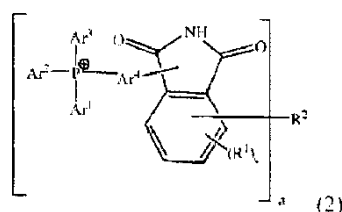
combinar un disolvente y una arcilla orgánica sin exfoliar para proporcionar una primera mezcla, en el que la arcilla orgánica sin exfoliar comprende alternar capas de silicato inorgánico y capas orgánicas, y presenta una separación inicial entre las capas de silicato;

exponer la primera mezcla a un estado energizado de una intensidad y duración suficientes para aumentar la separación inicial de las capas de silicato inorgánico para proporcionar una segunda mezcla;

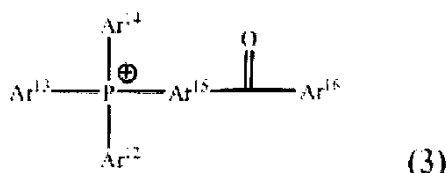
poner en contacto la segunda mezcla con una composición polimérica de manera que la composición polimérica rellena por lo menos una zona situada entre por lo menos un par de capas de silicato, en el que la composición polimérica es por lo menos parcialmente soluble en el disolvente;

y

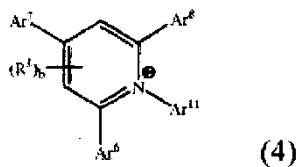
eliminar por lo menos una parte del disolvente de la segunda mezcla, en el que las capas de silicato inorgánico permanecen separadas por el polímero después de la eliminación del disolvente en el que la arcilla orgánica comprende un catión fosfonio cuaternario de fórmula (2):



en la que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "a" es un número de 1 a aproximadamente 200; "c" es un número de 0 a 3; R<sup>1</sup> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; y R<sup>2</sup> es un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, o una cadena de polímero, un catión fosfonio cuaternario de fórmula (3):



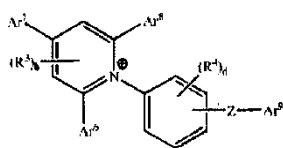
en la que Ar<sup>12</sup>, Ar<sup>13</sup>, Ar<sup>14</sup> y Ar<sup>15</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; y Ar<sup>16</sup> es un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático, o un catión piridinio de fórmula (4):



en la que Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> y Ar<sup>8</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "b" es un número de 0 a 2, R<sub>3</sub> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; y Ar<sup>11</sup> es un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende al menos un grupo aromático.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la arcilla orgánica comprende un catión piridinio cuaternario de fórmula (5) en el que la arcilla orgánica definida en la reivindicación 1 comprende un catión piridinio de fórmula (4)





(5)

en la que Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> y Ar<sup>8</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "b" es un número de 0 a 2; "d" es un número de 0 a 4; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; Z es un enlace, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> divalente, un grupo de enlace de oxígeno, un grupo de enlace de azufre, un grupo de enlace de SO<sub>2</sub>, o un grupo de enlace de Se; y Ar<sup>9</sup> es un radical aromático C<sub>10</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende al menos un grupo aromático.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto polímero-arcilla orgánica comprende una polietersulfona.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto polímero-arcilla orgánica comprende una poliimida.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto polímero-arcilla orgánica comprende una polieterimida.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto polímero-arcilla orgánica comprende una poliéter cetona.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto polímero-arcilla orgánica comprende un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 180°C a aproximadamente 450°C.

8. Artículo que comprende un compuesto polímero-arcilla orgánica preparado mediante el procedimiento según la reivindicación 1.

9. Procedimiento para preparar un compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende las etapas siguientes:

combinar un disolvente y una arcilla orgánica sin exfoliar para formar una primera mezcla, en la que la arcilla orgánica comprende alternar las capas de silicato inorgánico y las capas orgánicas, y presenta una separación inicial entre las capas de silicato;

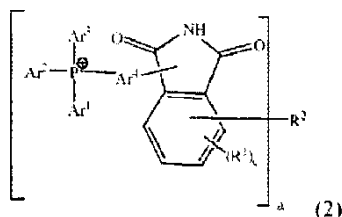
exponer la primera mezcla a un estado energizado de unas intensidad y duración suficientes para aumentar la separación inicial de las capas de silicato inorgánico para formar una segunda mezcla;

poner en contacto la primera o segunda mezcla con un precursor polimérico;

polimerizar el precursor polimérico para formar un polímero;

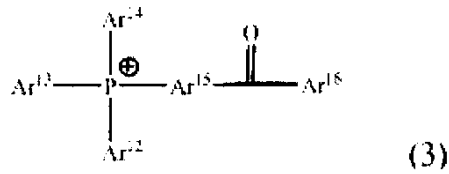
y

eliminar por lo menos una parte del disolvente de la segunda mezcla, en el que las capas de silicato inorgánico permanecen separadas por el polímero después de la eliminación del disolvente y la arcilla orgánica comprende un catión fosfonio cuaternario de fórmula (2):

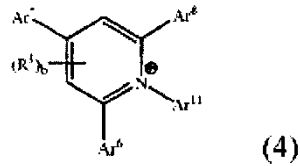


(2)

en la que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "a" es un número de 1 a aproximadamente 200; "c" es un número de 0 a 3; R<sup>1</sup> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, y R<sup>2</sup> es un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, o una cadena de polímero, un catión fosfonio cuaternario de fórmula (3):



5 en la que Ar<sup>12</sup>, Ar<sup>13</sup>, Ar<sup>14</sup> y Ar<sup>15</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; y Ar<sup>16</sup> es un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático, o un catión piridinio de fórmula (4):



10 en la que Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> y Ar<sup>8</sup> son independientemente radicales aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>; "b" es un número de 0 a 2; R<sub>3</sub> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; y Ar<sup>11</sup> es un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>200</sub>, o una cadena de polímero que comprende al menos un grupo aromático.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el polímero precursor es un ácido poliámico.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el precursor polimérico comprende un componente de dianhídrido y un componente de diamina.

Fig. 1

Ej. nº	Modificador/ Sistema de arcilla	Disolvente	Polieterimida	Microfotografía del MET
22	7	Veratrol	BPADA-mPD	
23	10	Veratrol	BPADA-mPD	
24	9	Veratrol	BPADA-mPD	
25	7	Veratrol	BPADA-DDS	
26	10	Veratrol	BPADA-DDS	

Fig. 2.

Ej. nº	Modificador/ Sistema de arcilla	Disolvente	Polieterimida	Microfotografía del MET
27	9	Veratrol	BPADA-DDS	
28	8	Veratrol	BPADA-DDS	
29	7	Veratrol/o- diclorobenceno 50/50	BPADA-mPD	
30	9	Anisol	BPADA-mPD	
31	9	Veratrol	BPADA-mPD	
32	9	Veratrol/o- diclorobenceno 50/50	BPADA-mPD	

Fig. 3

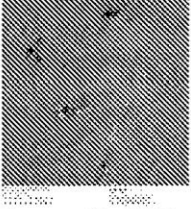
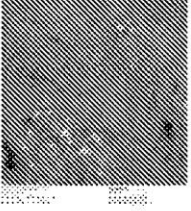
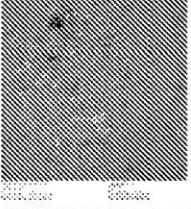

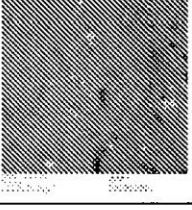
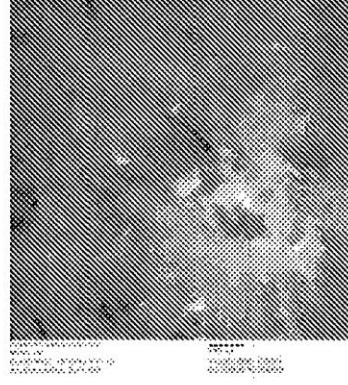
Ej. nº	Modificador/ Sistema de arcilla	Disolvente	Polieterimida	Microfotografía del MET
33	7	Veratrol	BPADA-DDS	
34	7	Veratrol/o- diclorobencen o 50/50	BPADA-DDS	
35	9	Veratrol	BPADA-DDS	
36	9	Veratrol/o- diclorobenceno 50/50	BPADA-DDS	
37	7	Veratrol	BPADA-mPD	

Fig. 4

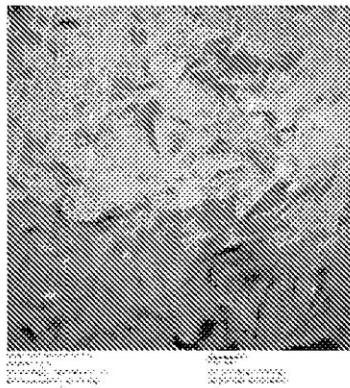


**Desvolatilización**

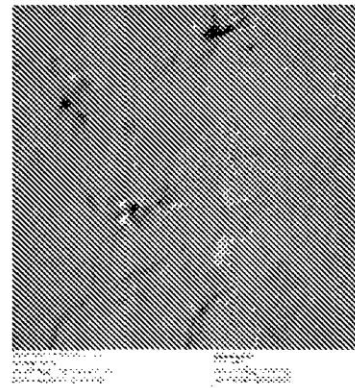


**Precipitación**

**Figura 5**



**Celda de flujo (5% de silicato)**



**Sonda (3% de silicato)**