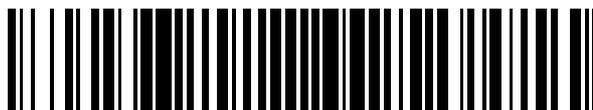


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 894**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 73/12 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2010 E 10801076 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2519561**

54 Título: **Polieterimidias con sustitución de cloro que presentan un índice térmico relativo mejorado**

30 Prioridad:

31.12.2009 US 291605 P

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

08.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHIONG, HENDRICH;
GUGGENHEIM, THOMAS LINK y
NAVARRO DE CASTRO, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 453 894 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

Polieterimidas con sustitución de cloro que presentan un índice térmico relativo mejorado.

5 **Antecedentes**

La invención se refiere al campo de las polieterimidas. Las polieterimidas son termoplásticos de ingeniería que son térmicamente estables y que de muchas aplicaciones bajo exigentes temperaturas elevadas. Son conocidas las polieterimidas preparadas mediante métodos de desplazamiento del cloro.

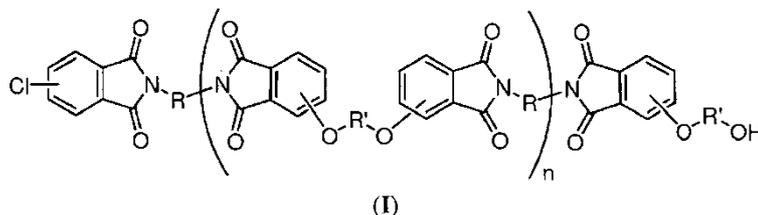
Desafortunadamente se ha descubierto que las polieterimidas con sustitución de cloro preparadas mediante métodos de desplazamiento del cloro muestran propiedades de índice térmico relativo reducido que no pueden utilizarse en algunas aplicaciones comerciales. El índice térmico relativo es una propiedad conocida que indica cómo se degradan las propiedades del polímero tras someterlo a envejecimiento por calor. Los materiales se investigan con respecto a la retención de determinadas propiedades críticas (por ejemplo la resistencia dieléctrica, la inflamabilidad, la resistencia al impacto y la resistencia ténsil) como parte de un programa a largo plazo de envejecimiento térmico realizado de acuerdo con el estándar para evaluaciones de propiedades a largo plazo de materiales poliméricos (UL746B) de Underwriters Laboratories, Inc. Se ha supuesto que el final de la vida útil de un material en cada temperatura de ensayo en este programa es el tiempo en que el valor de la propiedad crítica se ha reducido a 50% de su valor original (sin modificación).

Por los motivos anteriormente indicados, todavía existe una necesidad no satisfecha de polieterimidas con sustitución del cloro que presenten propiedades de índice térmico relativo mejoradas y de métodos para preparar dichas polieterimidas con sustitución del cloro.

25

Sumario

En la presente memoria se da a conocer una polieterimida que comprende una unidad estructural de fórmula (I):



30

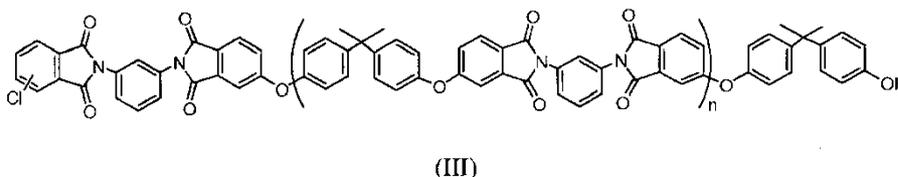
en la que R y R' pueden ser un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal o cíclico o un grupo arilo C₆ a C₃₀ sustituido o no sustituido, n presenta un valor de entre 1 y 40,

35 en el que la polieterimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 partes por millón en peso (ppm),

en el que la polieterimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C, y

40 en el que la polieterimida presenta un contenido de cloro que es superior a 0 ppm.

También se da a conocer en la presente memoria una polieterimida que comprende una unidad estructural de fórmula (III):



45

en la que n es un número entero con un valor de entre 1 y 40,

50 en el que la polieterimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 partes por millón en peso (ppm),

en el que la polieterimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C, y

en el que la polieterimida presenta un contenido de cloro que es superior a 0 ppm.

Se da a conocer además un procedimiento para preparar una polieterimida que presenta una unidad estructura de fórmula (I) que implica poner en contacto, en o-diclorobenceno o anisol como diluyente, cantidades sustancialmente equimolares de una sal disódica de un compuesto dihidroxi de fórmula HO-R'-OH, y una suspensión (*slurry*) de una bisimida, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fases, polimerizando de esta manera la bisimida y la sal disódica,

en el que la bisimida y la sal disódica se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos,

en el que dicha suspensión de bisimida comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende una diamina de fórmula H₂N-R-NH₂, anhídrido cloroftálico, anhídrido ftálico opcional y o-diclorobenceno o anisol, y un catalizador de imidización opcional, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a aproximadamente 5% en peso,

en el que la base se añade en una cantidad que resulta suficiente para producir la polieterimida que presenta el contenido de OH indicado anteriormente.

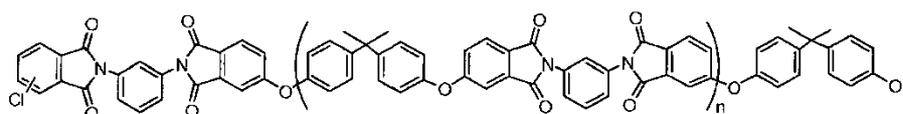
Se da a conocer además un procedimiento para preparar una polieterimida que presenta una unidad estructural de fórmula (III) que implica poner en contacto, en o-diclorobenceno o anisol como diluyente, cantidades sustancialmente equimolares de sal disódica de bisfenol A y una suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un cloruro de hexaalquilguanidinio como catalizador de transferencia de fases, polimerizando de esta manera el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A,

en el que el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste de carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos,

en el que dicha suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende m-fenilendiamina, anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido ftálico opcional y o-diclorobenceno o anisol, y un catalizador de imidización opcional, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a aproximadamente 5% en peso,

en el que la base se añade en una cantidad que resulta suficiente para producir la polieterimida con el contenido de OH indicado anteriormente.

En otra forma de realización, la invención se refiere a una polieterimida que presenta la estructura de fórmula (III):



(III)

en la que n es un número entero con un valor de entre 1 y 40,

en el que la polieterimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm,

en el que la polieterimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C,

en el que la polieterimida presenta un contenido de cloro que es superior a 0 ppm,

en el que la polieterimida se prepara mediante un procedimiento que comprende poner en contacto, en o-diclorobenceno o anisol como diluyente, cantidades sustancialmente equimolares de sal disódica de bisfenol A y una suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un cloruro de hexaalquilguanidinio a modo de catalizador de transferencia de fase, polimerizando de esta manera el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A,

en el que el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino

y combinaciones de los mismos,

en el que dicha suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende m-fenilendiamina, anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido ftálico opcional y o-diclorobenceno o anisol, y un catalizador de imidización, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a aproximadamente 5% en peso,

en el que se añade la base en una cantidad que resulta suficiente para producir la polieterimida con una cantidad igual o inferior a 100 ppm de grupos terminales hidroxilo.

Dichas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto haciendo referencia a la descripción siguiente y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una representación gráfica de los resultados de envejecimiento de ITR para una resina de control y una resina candidata.

La figura 2 es una representación gráfica de la extrapolación del ITR.

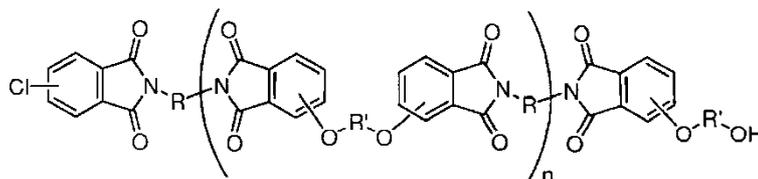
La figura 3 es una representación gráfica de datos de los ejemplos.

Descripción

La invención se basa en el inesperado descubrimiento de que resulta posible preparar polieterimidas que presentan un índice térmico relativo (ITR) de 170°C o superior mediante la reducción del contenido de grupos hidroxilos en la polieterimida hasta un intervalo que es superior a 0 o inferior o igual a 100 ppm mediante la utilización de un conjunto específico de bases y condiciones de procedimiento. Notablemente, se ha encontrado que en el caso de que la polieterimida presente un contenido de grupos OH entre un valor superior a 0 y un valor inferior o igual a aproximadamente 100 ppm, la polieterimida muestra un ITR de 170°C o superior, y en el caso de que la polieterimida presente un contenido de grupos OH superior a aproximadamente 100 ppm, la polieterimida muestra un ITR que es inferior a 170°C. Inesperadamente, la utilización de estabilizadores no ha demostrado ser una manera útil de producir polieterimidas con un RTI de 170°C o superior.

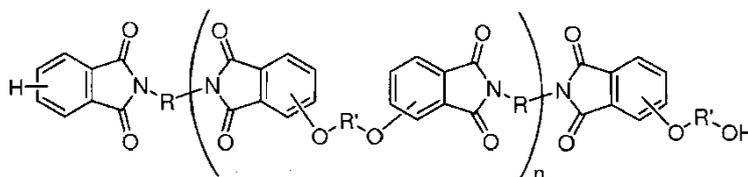
Aparte de en los ejemplos operativos o en donde se indique lo contrario, todos los números y expresiones referidas a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares, utilizadas en la memoria y reivindicaciones deben entenderse como modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Se dan a conocer diversos intervalos numéricos en la presente solicitud de patente. Debido a que estos intervalos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máxima. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

La polieterimida presenta una unidad estructural de fórmula (I):



(I)

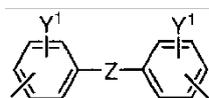
En una forma de realización, la polieterimida comprende además una unidad estructural que presenta la fórmula (II):



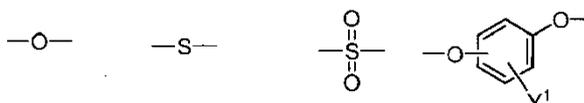
(II)

En las fórmulas (I) y (II), R puede ser un grupo alquilo lineal o cíclico con 2 a 20 carbonos, en el que la valencia de cada carbono se satisface estando unida covalentemente a hidrógeno o a una combinación de hidrógeno, halógeno,

oxígeno, azufre y nitrógeno. R también puede ser un radical que contiene sustitución de arilo, con la fórmula general siguiente:



5 en la que Z puede ser un enlace covalente entre los dos anillos arilo, o uno de los enlaces siguientes:



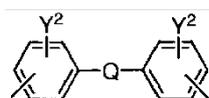
10 Y^1 puede ser hidrógeno, o un grupo alquilo, halo o arilo sustituido.

Más frecuentemente R es un radical arilbenceno sustituido unido covalentemente en la posición meta o para:

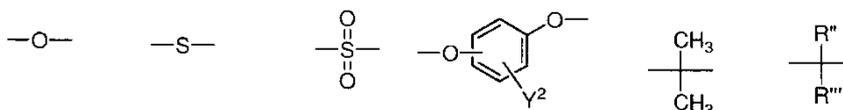


15 W puede ser hidrógeno, alquilo, halo o un grupo arilo sustituido. Concretamente R es un radical benceno unido covalentemente en la posición meta o para.

20 En las fórmulas (I) y (II), R' puede presentar la estructura general:



en la que Q es un enlace covalente o uno de los enlaces siguientes:



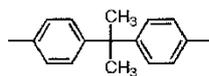
25 Y^2 puede ser hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo sustituido. R'' y R''' pueden ser un grupo alquilo que contenga únicamente hidrógeno, o hidrógeno y un halógeno, o un grupo de arilo sustituido.

30 R' también puede presentar la estructura:

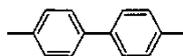


35 W puede ser hidrógeno o un alquilo o grupo arilo sustituido. Concretamente, W es hidrógeno y el benceno se encuentra unido covalentemente en la posición meta o para.

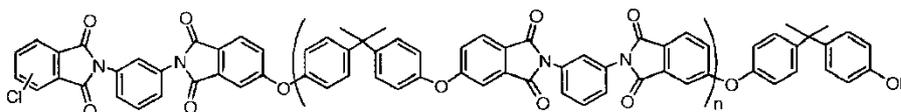
Concretamente, R' puede ser:



40 o



45 Más particularmente, en una forma de realización, la polieterimida presenta la unidad estructural de fórmula (III):



(III)

en la que n es un número entero que presenta un valor de entre 1 y 40,

en la que la polieterimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior a 100 ppm,

en el que la polieterimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C, y

en el que la polieterimida presenta un contenido de cloro que es superior a 0 ppm.

La polieterimida presenta un índice térmico relativo (ITR) que es superior o igual a 170°C, determinado por los Underwriting Laboratories (protocolo UL[®] UL746B). El índice térmico relativo puede obtenerse directamente llevando a cabo el ensayo extendido según el protocolo UL746B tal como se describe en los ejemplos, o puede inferirse indirectamente con un método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado también tal como se describe en los ejemplos. Brevemente, el ITR se infiere a partir de la degradación (disminución) máxima del peso molecular (Mp) de una muestra experimental con la degradación máxima (Mp) de una muestra de control que es una polieterimida preparada mediante un método de desplazamiento de nitro (un método en el que la polieterimida se prepara a partir de dianhídrido de bisfenol A, anhídrido ftálico y metafenilén-diamina) que se ha verificado que presenta un índice térmico relativo superior o igual a 170°C mediante el protocolo UL[®] UL746B. En el caso de que la degradación máxima en porcentaje del peso molecular de una muestra experimental se encuentre a menos del 10% de la degradación máxima en porcentaje del peso molecular de la muestra de control, el índice térmico relativo de la muestra experimental se dice que presenta el mismo índice térmico relativo que la muestra de control, que es superior o igual a 170°C. En contraste, en el caso de que la degradación máxima en porcentaje del peso molecular de una muestra experimental sea superior a 10% de la degradación máxima en porcentaje del peso molecular de la muestra de control que es una polieterimida preparada mediante un método de desplazamiento de nitro y preparada a partir de un dianhídrido y metafenilén-diamina, el índice térmico relativo de la muestra experimental se dice que presenta un índice térmico relativo inferior a 170°C, por ejemplo de 160°C. Por ejemplo, en el caso de que la caída del peso molecular máximo (Mp) de una muestra de control a 230°C en 12 o 13 días sea de 8%, una resina con una caída de Mp igual o inferior a 18% presentaría una clasificación de ITR equivalente al de la muestra de control. Las clasificaciones de ITR determinadas indirectamente son verificables mediante el protocolo UL[®] UL746B. Debido a la duración del protocolo UL[®] UL746B (que puede durar meses), no siempre resulta práctico o posible determinar la clasificación de índice térmico relativo de una muestra de resina candidata mediante el protocolo UL[®] UL746B. Las clasificaciones de índice térmico relativo obtenidas indirectamente preferentemente se verifican mediante el protocolo UL[®] UL746B cuando resulte práctico.

El contenido de cloro de la polieterimida puede variar según la aplicación. La polieterimida puede presentar una cantidad de cloro de entre un valor superior a 0 y 10.000 ppm, o, más concretamente, de entre un valor superior a 0 y 4.000 ppm. En otra forma de realización, el polímero presente un contenido de cloro de entre un valor superior o igual a 2.000 y un valor inferior a 3.000 ppm. En otra forma de realización, el polímero presenta un contenido de cloro de entre un valor superior o igual a 1.000 y un valor inferior a 2.000 ppm. En otra forma de realización, el polímero presenta un contenido de cloro de entre un valor superior a 0 y un valor inferior a 1.000 ppm.

En una forma de realización, el polímero presenta propiedades ventajosas de retardante de llama. La polieterimida, por ejemplo, presenta una clasificación de retardante de llama de V0 a 1,5 mm en una forma de realización. En otra forma de realización, la polieterimida presenta una clasificación de retardante de llama de V0 a 0,8 mm.

La polieterimida generalmente presenta un contenido de OH de entre un valor superior a 0 y un valor inferior o igual a 100 ppm. Ventajosamente, en el caso de que el contenido de OH de la polieterimida se encuentre comprendido en este intervalo, la polieterimida muestra un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C.

La polieterimida de fórmula (I), (II) o (III) generalmente se prepara mediante un procedimiento que implica la puesta en contacto, en o-diclorobenceno o anisol como diluyente, de cantidades sustancialmente equimolares de una sal disódica de un compuesto dihidroxi de fórmula HO-R'-OH, y una suspensión de una bisimida, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un catalizador de transferencia de fases, polimerizando de esta manera la bisimida y la sal disódica,

en la que la bisimida y la sal disódica se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste de carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos,

en la que dicha suspensión de bisimida comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende una diamina de fórmula $H_2N-R-NH_2$, anhídrido cloroftálico, opcionalmente anhídrido ftálico y o-diclorobenceno o anisol, y un catalizador opcional de imidización, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a aproximadamente 5% en peso,

5

en la que la base se añade en una cantidad que resulta suficiente para producir la polieterimida.

El catalizador de transferencia de fases puede ser cualquier catalizador de transferencia de fases que, al añadirlo según el procedimiento, resulte suficientemente estable térmicamente para producir la polieterimida con un grupo OH en cantidad superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm. Los catalizadores de transferencia de fase adecuados se seleccionan de entre el grupo que consiste en sales hexa-alquilguanidinio, sales tetra-alquil- o tetraaril-fosfonio (sales de fosfonio), sales fosfacenio, sales alquilpiridinio, sales bis-alquilpiridinio, sales biguanidinio (sales biguanida), sales alquilimidazolio, sales bencimidazolio, sales N-alquil-4-alquilaminopiridinio, y combinaciones de los mismos. Entre las sales anteriormente indicadas se incluyen el componente catiónico indicado de la sal, así como el componente aniónico de la sal, que puede seleccionarse de entre el grupo de cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos, fosfatos, mesilatos, tosilatos, y similares, y combinaciones de los mismos.

10

15

La cantidad del catalizador de transferencia de fases varía según la aplicación. Generalmente, la cantidad del catalizador de transferencia de fases es superior o igual a 0,5% molar con respecto a la cantidad de sal disódica de bisfenol A utilizada en la reacción de polimerización. En otra forma de realización, la cantidad del catalizador de transferencia de fases es de entre 0,5% y 5% molar con respecto a la cantidad de sal disódica de bisfenol A utilizada en la reacción de polimerización.

20

El catalizador de imidización opcional cataliza la conversión de la funcionalidad ácidoámico en funcionalidad de imida cicilizada. Los catalizadores de imidización adecuados son conocidos de la técnica; entre ellos se incluyen sales de ácidos organofosforados, particularmente fosfinatos, tales como fenilfosfinato sódico y aminas heterocíclicas tales como 4-diaminopiridina. En algunas formas de realización, el catalizador de imidización comprende fenilfosfinato sódico. La cantidad del catalizador de imidización puede variar. Generalmente, en el caso de que se utilice, el catalizador de imidización se encuentra presente en una cantidad superior a 0 e inferior a 2 por ciento en peso, respecto al peso de la polieterimida.

25

30

La bisimida puede prepararse mediante cualquier método adecuado. En una forma de realización, la bisimida se prepara haciendo reaccionar anhídrido cloroftálico y exceso de diamina o una cantidad estequiométrica de diamina.

35

40

45

En una forma de realización, el procedimiento comprende además la adición de un agente de terminación. El agente de terminación puede ser cualquier compuesto con uno o más sustituyentes, de manera que, en el caso de que se utilice el agente de terminación, el sustituyente reacciona con un grupo amina, "terminando" ("capping") de esta manera la amina. Los ejemplos de agentes de terminación adecuados pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en anhídridos cloroftálicos, anhídridos ftálicos, anhídridos ftálicos sustituidos, anhídridos de alquilo, anhídridos de alquilo cíclicos, anhídridos de arilo sustituidos, haluros de acilalquilo, haluros de acilarilo, aldehídos, cetonas, ésteres, isocianatos, cloroformatos, cloruros de sulfonilo y combinaciones de los mismos. La cantidad del agente inhibidor puede variar. En una forma de realización, por ejemplo, la cantidad puede ser de entre 1 y 2 equivalentes molares por cada equivalente molar de exceso de amina (por ejemplo m-fenilendiamina reaccionada) presente en el sistema. Otras cantidades en exceso resultan posibles.

Las bases utilizadas en el procedimiento pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos.

50

55

En una forma de realización, la base fosfato de metal alcalino es K_3PO_4 . Puede añadirse K_3PO_4 en forma de sólido o de una solución acuosa. En una forma de realización, al añadir K_3PO_4 en una solución acuosa, el K_3PO_4 se seca con sal disódica de bisfenol A o con 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno antes de la adición a la suspensión. Alternativamente, puede añadirse K_3PO_4 acuosa a una suspensión que contiene sal disódica de bisfenol A en un solvente orgánico, por ejemplo ortodichlorobenceno, y secarse. En otra forma de realización, al añadir K_3PO_4 como sólido, el K_3PO_4 añadido presenta un tamaño de partícula de entre un valor superior a 0 y 400 micras (micrómetros). En otra forma de realización, el K_3PO_4 añadido presenta un tamaño de partícula de entre un valor superior a 0 y menos de 75 micras.

Las suspensiones/mezclas formadas durante la polimerización generalmente son anhidras, de manera que puede encontrarse menos de 20 ppm de agua en el sistema, medidos en el destilado del recipiente de polimerización.

60

La cantidad de base utilizada puede variar. Generalmente la cantidad de base es superior a 0 por ciento en peso, basado en el peso de polímero y se encuentra presente en una cantidad suficiente para permitir la producción de una polieterimida con un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm y presenta una clasificación de ITR que es superior o igual a 170°C. Las cantidades específicas varían según la base que se utilice en la práctica, los equipos utilizados, cómo se introduce la base en la sal disódica de bisfenol A, y otros factores. En

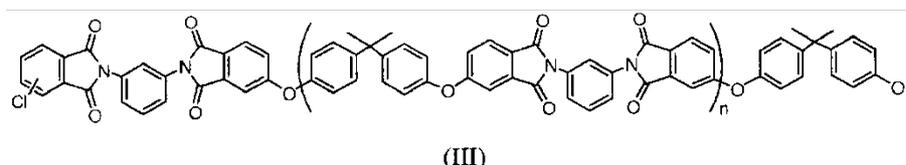
65

una forma de realización, la cantidad de base utilizada durante la polimerización es de entre un valor superior a 0 y 2 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. En otra forma de realización, la cantidad de la base utilizada durante la polimerización es de entre un valor superior a 0 y 1 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. En otra forma de realización, la cantidad de base utilizada durante la polimerización es de entre 0,5 y 1,5 por ciento en peso, basado en el peso del polímero.

La base se añade habitualmente después de combinar la sal disódica de bisfenol A con la suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno en presencia del catalizador de transferencia de fases de cloruro de hexaalquilguanidinio.

Sin embargo, otros procedimientos de adición resultan posibles. La base, por ejemplo, puede añadirse a la sal disódica de bisfenol A antes de combinar la sal disódica de bisfenol A con la suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno en presencia del catalizador de transferencia de fases de cloruro de hexaalquilguanidinio. En el caso de que el hidróxido de metal alcalino sea hidróxido sódico, éste se añade preferentemente a la sal sódica de bisfenol A en una solución acuosa, después se seca para proporcionar una suspensión de sal disódica de BPA (bisfenol A) en un solvente orgánico, en el que la cantidad de hidróxido sódico en exceso es de entre un valor superior a 0 y menos de 0,5 por ciento en peso, basado en el peso del polímero que debe prepararse mediante la utilización de la sal disódica de BPA, preferentemente de entre 0,1 y 0,2 por ciento en peso. En una forma de realización, en el caso de que se utilice hidróxido sódico, la sal disódica de bisfenol A presenta un exceso de hidróxido sódico y es rica en sustancia cáustica. Sin embargo, el experto en la materia apreciará que resultan posibles otras variaciones.

En una forma de realización, una polieterimida que presenta la estructura de fórmula (III):



en la que la polieterimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm,

en la que la polieterimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C, y

en la que la polieterimida presenta un contenido en cloro superior a 0 ppm,

en la que la polieterimida se prepara mediante el procedimiento que comprende poner en contacto, en *o*-diclorobenceno o anisol como diluyente, cantidades sustancialmente equimolares de sal disódica de bisfenol A y una suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno, en presencia de una cantidad catalíticamente activa de un cloruro de hexaalquilguanidinio como catalizador de transferencia de base, polimerizando de esta manera el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A, en el que el 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y la sal disódica de bisfenol A se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos,

en el que dicha suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende *m*-fenilendiamina, anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido ftálico opcional y *o*-diclorobenceno o anisol, y un catalizador de imidización opcional, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a aproximadamente 5% en peso,

en el que la base se añade en una cantidad que resulta suficiente para producir la polieterimida con el contenido de OH indicado anteriormente.

En la presente memoria también se dan a conocer composiciones que comprenden la polieterimida indicada en la presente memoria que presenta un ITR de 170°C o superior y un polímero diferente. Los ejemplos de polímeros que pueden combinarse con la polieterimida de fórmula (I), (II) o (III) pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en poliésteres, policarbonatos, poliolefinas, polisulfonas, sulfuros de polifenileno, polieteretercetona, polietersulfonas, poliamidas, poliamideimidadas, poliimidadas diferentes de la polieterimida con un contenido de grupos OH superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm, y combinaciones de los mismos.

Las cantidades de dichos polímeros adicionales pueden variar, según la aplicación. Generalmente, la cantidad del otro polímero puede ser entre 1 y 99 por ciento en peso de la composición. Por ejemplo, una composición puede comprender entre 50 y 99 por ciento en peso de la polieterimida con un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm y entre 1 y 50 por ciento en peso del polímero, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición. En otras formas de realización puede modificarse la cantidad.

Las composiciones que contienen la polieterimida con un contenido de grupos OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 ppm y otro polímero pueden comprender además un aditivo o una combinación de aditivos. Entre los aditivos ejemplares se incluyen rellenos eléctricamente conductores, rellenos de refuerzo, estabilizadores, lubricantes, agentes de liberación de molde, pigmentos inorgánicos, absorbentes de la luz UV, antioxidantes, plastificadores, agentes antiestáticos, agentes espumantes, agentes de soplado, desactivadores metálicos y combinaciones que comprenden uno o más de los anteriormente indicados. Entre los ejemplos de rellenos eléctricamente conductores se incluyen negro de carbono conductor, fibras de carbono, fibras metálicas, metal en polvo, nanotubos de carbono, y similares, y combinaciones que comprenden cualquiera de los rellenos eléctricamente conductores anteriormente indicados. Entre los ejemplos de rellenos de refuerzo se incluyen perlas de vidrio (huecas y/o macizas), laminillas de vidrio, vidrio molido, fibras de vidrio, talco, wollastonita, sílice, mica, caolín, arcilla de montmorillonita, sílice, cuarzo, barita y similares, y combinaciones que comprenden cualquiera de los rellenos de refuerzo anteriormente indicado. Los antioxidantes pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosfonitos y fenoles impedidos o mezclas de los mismos. Los estabilizadores que contienen fósforo, incluyendo triaril-fosfito y los aril-fosfonatos son destacables como aditivos útiles. También pueden utilizarse estabilizadores que contienen fósforo difuncionales o trifuncionales con uno o dos átomos de fósforo. Los estabilizadores pueden presentar un peso molecular superior o igual a 300 daltons. En algunas formas de realización resultan útiles los estabilizadores que contienen fósforo con un peso molecular superior o igual a 500 daltons. Los estabilizadores que contienen fósforo típicamente se encuentran presentes en la composición en una proporción de entre 0,05% y 0,5% en peso de la formulación. También se encuentran contemplados los adyuvantes de flujo y los compuestos de liberación de molde.

El relleno de refuerzo puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a 60 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición. Dentro de este intervalo el relleno, el relleno de refuerzo puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a 10 por ciento en peso, o más concretamente, superior o igual a 20 por ciento en peso. También dentro de este intervalo el relleno de refuerzo puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a 50 por ciento en peso, o más concretamente, inferior o igual a 40 por ciento en peso.

Las composiciones que comprenden una polieterimida que presenta una clasificación de ITR superior o igual a 170°C y otro polímero pueden prepararse mezclando las composiciones en un extrusor. Las polieterimidias indicadas en la presente memoria también pueden formarse, conformarse o moldearse en artículos utilizando procedimientos termoplásticos tales como el conformado, extrusión de película y de lámina, el moldeo por inyección, el moldeo por inyección asistida por gas, el moldeo por extrusión, el moldeo por compresión, el moldeo por soplado, y similares. Los artículos resultantes pueden encontrarse, por ejemplo, en forma de una película (por ejemplo una película de moldeo en solvente para un artículo sobremoldeado), lámina, objeto moldeado o fibra.

La invención se describe con mayor detalle en los ejemplos ilustrativos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

40 Ejemplos

Ejemplos 1 a 54

En los ejemplos siguientes la polieterimida producida se sometió a ensayo para el contenido de grupos terminales hidroxilo mediante derivatización con un reactivo de fosforilación, seguido de fósforo-31 y resonancia magnética nuclear (RMN P31). Se determinó la clasificación de índice térmico relativo (ITR) mediante el "método de ensayo de envejecimiento acelerado por calor" o "método de ensayo de índice térmico relativo UL[®] de Underwriter's Laboratory UL746B", descrito en mayor detalle posteriormente. Se determinó el peso molecular de las polieterimidias producidas en los ejemplos mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) utilizando una columna C de lecho mixto de laboratorio de polímeros, cloruro de metileno como eluyente y estándares estrechos de poliestireno con el fin de determinar el Mp (peso molecular máximo), el Mn (peso molecular medio en número) y el Mw (peso molecular medio en peso) del material.

Técnicas y procedimientos

55 Ensayo de índice térmico relativo del Underwriter's Laboratory (UL[®]):

se midieron la polieterimida de control y las polieterimidias de la invención comentadas en los Ejemplos 19 y 20 mediante el ensayo de ITR UL[®] siguiente. La clasificación de índice térmico relativo (ITR) de una resina es un valor certificado por los Underwriting Laboratories (UL[®]) que se refiere al comportamiento a largo plazo de los materiales utilizados a temperaturas elevadas. La clasificación de ITR se mide utilizando el protocolo UL746B, y se define como la temperatura a la que el material mantiene el 50% de la resistencia ténsil tras 100.000 horas.

65 Las muestras moldeadas de un material de control (una polieterimida preparada a partir de dianhídrido de bisfenol A y metafenilén-diamina, grado comercial ULTEM[™] 1000/1000 (denominado "NDU", mencionado en la figura 1), con una clasificación de ITR previa establecida mediante el protocolo UL 746B de UL anteriormente indicado y una

muestra de polieterimida de la invención (denominada "CDU" en la figura) se introdujeron en hornos a temperaturas controladas. Periódicamente se extrajeron especímenes y se sometieron a ensayo, representando en un gráfico la conservación de las propiedades siguientes frente al tiempo: (i) resistencia mecánica, (ii) impacto, (iii) propiedad eléctrica, e (iv) inflamabilidad. Puede observarse un ejemplo de los resultados en la figura 1. Para obtener una clasificación de ITR para una resina, resultó necesario un programa de UL[®] de 4 puntos, en el que los especímenes se envejecen a 4 temperaturas diferentes hasta que pierden 50% del valor inicial de determinada propiedad.

Debido a la larga escala temporal del ensayo de UL, se obtuvo la clasificación de ITR mediante extrapolación a partir de datos de conservación de propiedades obtenidos a temperaturas más altas. Para cada temperatura evaluada se obtuvo el tiempo de conservación de 50% de una propiedad (CP) y después se representó el conjunto de datos en un gráfico semilogarítmico. En el programa UL[®] de 4 puntos, se calculó la clasificación de ITR a partir de la extrapolación de los datos de regresión lineal a 100.000 horas, tal como puede observarse en la figura 2.

Con el fin de correlacionar los resultados de ensayo con los materiales existentes, se llevaron a cabo todos los ensayos de ITR de los candidatos en paralelo a los de una muestra de control de ITR previamente clasificada que se utilizó como referencia para corregir las variaciones debidas a las calibraciones de parámetros y a los errores de medición. La clasificación de ITR para una material de resina candidato se determinó basándose en el comportamiento del material de control en el estudio paralelo, de manera que la diferencia entre las temperaturas de ITR calculadas del candidato y del control se añadió o se restó de la clasificación de ITR previamente determinada del material de control. El material de control fue validado por UL[®], verificando que las respuestas de calorimetría diferencial de barrido (CDB), del análisis termogravimétrico (ATG) y de espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier (EITF) se correspondían con las del material utilizado para proporcionar la clasificación de ITR para dicho grado.

Método de ensayo de envejecimiento acelerado por calor: el método de ensayo de envejecimiento acelerado por calor implicaba el calentamiento de muestras de resina (en forma de partes, pellets o polvos) en un horno de aire caliente forzado a 230°C durante un máximo de 24 días. El aire utilizado en el horno era el aire ambiente. Las muestras se sacaron del horno aproximadamente los días 6, 12, 18 y 24. Las muestras de grado 1000/1000 ULTEM[™] disponibles comercialmente con <10 ppm de OH terminales, preparadas a partir de dianhídrido de bisfenol A y metafenilén-diamina, y que presentaban una clasificación de ITR de 170°C según verificación por Underwriters Laboratories, se envejecieron por calor simultáneamente a las resinas experimentales (ULTEM es una marca comercial de SABIC Innovative Plastics IP B.V.).

A continuación, las muestras envejecidas por calor se analizaron mediante CPG para determinar el peso molecular medio en número (Mn), el peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular máximo (Mp). Las muestras envejecidas por calor en el ensayo de ITR de UL también se analizaron mediante CPG. La degradación del peso molecular (medida como Mp, Mn y Mw) de la polieterimida de la invención se comparó con la degradación del peso molecular de las muestras de grado 1000/1000 ULTEM[™] disponibles comercialmente.

Se desarrolló una correlación entre el tiempo de fracaso de una resina en el ensayo UL (tiempo en que el espécimen pierde 50% de su resistencia ténsil) y la tasa de caída de Mp. En el caso de que la degradación en porcentaje del peso molecular máximo de una muestra experimental se encuentre a 10% o menos de la degradación en porcentaje del peso molecular máximo de la muestra de control, el índice térmico relativo de la muestra experimental se considera que presenta el mismo índice térmico relativo de la muestra de control. Por ejemplo, en el caso de que la caída del peso molecular máximo (Mp) de una muestra de control sea de 8%, una resina con una caída de Mp inferior o igual a 18% presentaría una clasificación de ITR equivalente a la de la muestra de control. En caso práctico y posible, se verificaron los resultados obtenidos del método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado con el protocolo UL746B.

50 Ejemplos 1 a 9

Los Ejemplos 1 a 9 exploraron el efecto de la presencia de diferentes bases durante la polimerización sobre el contenido de grupos terminales hidroxilo de la polieterimida. Los ejemplos siguientes implicaban la polimerización de la sal disódica de bisfenol A y 1,3-bis(N-(4-cloroftalimido))benceno (CIPAMI) en presencia de un catalizador de cloruro de hexaetilguanidinio (HEGCl). Todas las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en ortodichlorobenceno (ODCB). Las reacciones se llevaron a cabo a escala de laboratorio.

La sal disódica de bisfenol A se aisló y preparó de la manera siguiente. Se cargó un matraz de fondo redondo de 1 litro (l) con una suspensión de sal disódica de bisfenol A en ortodichlorobenceno (ODCB). Se eliminó el ODCB utilizando un evaporador rotatorio (150°C, vacío total (<10 mm)). Tras recoger la mayor parte del ODCB, se incrementó la temperatura del baño de aceite a 160°C y se dejó que se secase la sal adicionalmente a vacío total (<10 mm) durante 3 horas. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se llenó el matraz con gas nitrógeno (N₂), se desconectó del evaporador rotatorio y se introdujo en un horno de vacío durante 3 días (130°C, vacío total (<10 mm)). Se enfrió el horno y el matraz se transfirió inmediatamente a una caja de guantes con atmósfera inerte de nitrógeno. La sal disódica sólida se almacenó bajo N₂ en el interior de la caja de guantes.

Se aisló el CIPAMI y se preparó de la manera siguiente. Una muestra de la suspensión de CIPAMI en ODCB se filtró utilizando un embudo de Buchner. Los sólidos se lavaron secuencialmente con ODCB caliente (3 veces, 80°C) y hexanos a temperatura ambiente (3 veces). Tras dejarlo secar al aire durante 1 hora, los sólidos se transfirieron a platillos de aluminio, se cubrieron con hoja de aluminio y se secaron en un horno bajo vacío total (160°C, 3 días). El CIPAMI seco se almacenó en el interior de una caja de guantes.

Se llevó a cabo la polimerización y se aisló el polímero de la manera siguiente. En el interior de una caja de guantes un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 250 mililitros (ml) secado en el horno, con un septo para la entrada de nitrógeno (los demás cuellos de taparon con tapones) se cargó con una base (150 miligramos [mg], 1% en peso con respecto al polímero final), sal disódica de bisfenol A (6,675 gramos (g), 24,517 milimoles (mmoles)) y 1,3-bis(N-(4-cloroftalimido))benceno (CIPAMI, 11,070 g, 25,318 mmoles). A esta mezcla se le añadieron 150 g de ODCB. Se extrajo el matraz de la caja de guantes y se acopló a una trampa/condensador de Dean-Stark con agitador mecánico. Se dejó la mezcla bajo reflujo con agitación (se mantuvo la temp. del aceite a 200°C). Durante esta etapa se inició la recolección del ODCB en la trampa de Dean-Stark. Tras eliminar aproximadamente 75 mililitros (ml, 90 g) del ODCB, se añadió HEGCl (330 mg al 20 por ciento en peso en ODCB, 0,245 mmoles de HEGCl). Se incrementó el flujo de nitrógeno para acelerar la recolección superior de ODCB hasta obtener 30% de sólidos. Se dejó la mezcla bajo agitación y se muestreó para el análisis de CPG cada hora. Cuando la desviación estándar de Mw de las tres últimas muestras horarias era <500 daltons (Da), la mezcla se diluyó con ODCB hasta 10% de sólidos. Se redujo la temperatura del aceite a 165°C, seguido de la adición de 5 gotas de H₃PO₄ acuoso al 85 por ciento en peso. Tras 30 minutos, se dejó enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente y se diluyó con diclorometano (75 ml) y se filtró a través de un embudo de Buchner. Se añadió lentamente el filtrado a un mezclador que contenía 250 ml de hexanos. Se homogeneizó el precipitado, se filtró y se enjuagó con hexanos (2x100 ml). El sólido blanco se secó bajo vacío (<10 mm, 165°C) durante 12 o más horas.

El contenido de grupos terminales hidroxilo de los polímeros producidos con las diferentes bases se muestra en la Tabla 1. El "*" indica un ejemplo comparativo.

Tabla 1.

Ejemplo	Base	Contenido de grupos terminales hidroxilo (ppm)	ITR** (°C)
1*	Sin base	302	160
2	K ₂ CO ₃	8	170
3*	NaH	205	160
4	NaHCO ₃	25	170
5	K ₃ PO ₄	13	170
6	Acetato de K	46	170
7*	Na <i>terc</i> -BuO	329	160
8*	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	890	≤160
9*	NaOH	265	160

** Determinado mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

Estos ejemplos demuestran que no todas las bases resultan en la reducción de los grupos terminales hidroxilo del polímero. Inesperadamente, las bases más fuertes, tales como NaH y NaOH, fracasaron en la reducción del contenido de grupos terminales hidroxilo. Na₃PO₄ anhidro proporcionó resultados similares a los mostrados anteriormente para la versión hidratada.

Ejemplos 10 a 12

Los Ejemplos 10 a 12 exploraron el efecto del punto de adición de la base sobre el contenido de grupos terminales hidroxilo de la polieterimida. Se utilizó K₃PO₄ como la base. Se añadió la base a la sal disódica de bisfenol A, a la suspensión de CIPAMI y durante la polimerización.

Los ejemplos siguientes implicaban la polimerización de la sal disódica de bisfenol A y 1,3-bis(N-(4-cloroftalimido))benceno (CIPAMI) en presencia de un catalizador de cloruro de hexaetilguanidinio (HEGCl). El CIPAMI era rico en 4-monoamina. En equilibrio estequiométrico y con exceso de amina CIPAMI funcionó igualmente bien en la reacción de polimerización con la sal disódica de bisfenol A. Todas las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en ortodichlorobenceno (ODCB). Las reacciones se llevaron a cabo a escala de laboratorio tal como se ha indicado anteriormente.

La sal disódica de bisfenol A se aisló y preparó tal como se ha descrito anteriormente, en los Ejemplos 1 a 9.

El CIPAMI era rico en 4-monoamina (4-MA) y se preparó de la manera siguiente. Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 cuellos con m-fenilén-diamina (2,743 g, 25,365 mmoles), anhídrido 4-cloroftálico (4-CIPA) (9,225 g,

50,531 mmoles), fenilfosfinato sódico (12 mg, 0,0731 mmoles) y ODCB (65 g). Se acopló al matraz un agitador mecánico, una trampa de Dean-Stark y una entrada de nitrógeno y se introdujo en un baño de aceite precalentado (170°C). Se agitó la mezcla y se incrementó la temperatura del aceite a 180°C. Se incrementó gradualmente el flujo de nitrógeno para permitir una recolección estable de la mezcla de agua/ODCB en la trampa de Dean-Stark. Se redujo el flujo de nitrógeno tras recoger en la trampa aproximadamente 10 ml de ODCB. La mezcla se dejó bajo agitación hasta ya no detectar cambios adicionales en el 4-CIPA y 4-MA residuales (contenido residual final: 0,4% a 0,7% molar de 4-MA y 0,00% a 0,02% molar de 4-CIPA, determinados mediante análisis de HPLC). La mezcla se mantuvo a 180°C bajo N₂ y ya se encontraba preparada para la polimerización.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo tal como se ha indicado anteriormente, en los Ejemplos 1 a 9, con las diferencias siguientes respecto a la localización de la adición de base. En el Ejemplo 10, se combinó sal disódica de bisfenol A en polvo con K₃PO₄ en polvo. Los sólidos se transfirieron cuantitativamente al matraz que contenía la suspensión de CIPAMI. En el ejemplo 11, se añadió K₃PO₄ en polvo a un matraz que contenía una suspensión de CIPAMI. La mezcla se agitó durante un periodo de tiempo igual o superior a 1 hora a 180°C bajo nitrógeno. Se añadió a la mezcla sal disódica de bisfenol A en polvo. Las muestras de la mezcla de reacción se extrajeron cada hora y se analizaron mediante CPG.

En el Ejemplo 12, se añadió K₃PO₄ a la reacción de polimerización a partir del punto en que la desviación estándar del peso molecular de las últimas tres muestras horarias (últimas 3 horas) era <500 daltons. A partir del punto en que la desviación estándar de Mw de las tres últimas muestras horarias (últimas 3 horas) era <500 Da, la mezcla se diluyó con ODCB hasta alcanzar 10% de sólidos.

El contenido de grupos terminales hidroxilo de los polímeros producidos con los diferentes métodos de adición de base K₃PO₄ se muestra en la Tabla 2, posteriormente. También se muestra el peso molecular de los polímeros y el tiempo para que el polímero alcance el peso molecular máximo (tiempo para que la reacción se "sature"). Los resultados demuestran que la localización de la adición de base no presenta un impacto significativo sobre el contenido de grupos terminales hidroxilo.

Ejemplo 13

El Ejemplo 13 exploró la utilización de una solución acuosa de K₃PO₄ en lugar de K₃PO₄ sólido. Se aisló la sal disódica de bisfenol A y se preparó tal como se ha indicado anteriormente, en los Ejemplos 1 a 9.

El CIPAMI era rico en 4-monoamina y se preparó tal como se indica en los Ejemplos 10 a 12.

Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos dotado de una barra de agitación magnética y medios para la introducción de N₂ se cargó con sal disódica de bisfenol A (6,675 g, 24,518 mmoles) y ODCB seco, hasta alcanzar 20% de sólidos. Se acopló al matraz una trampa de Dean-Stark y se calentó bajo agitación a 120°C. A esta mezcla se le añadió lentamente K₃PO₄ acuoso (375 mg, aq. al 40%). La suspensión se mezcló y se destiló lentamente suficiente ODCB para obtener 25% de sólidos. Se dejó la mezcla bajo agitación bajo un flujo suave de N₂. Esta suspensión se encontraba preparada para la polimerización. La suspensión de bisfenol se transfirió cuantitativamente al matraz que contenía la suspensión de CIPAMI. La mezcla se calentó bajo reflujo y se agitó y se incrementó el flujo de nitrógeno para acelerar la recolección superior de ODCB, hasta obtener 30% de sólidos. En esta etapa, se añadió cloruro de hexaetilguanidinio (HEGCl, 790 mg, al 8,3% en ODCB) y se dejó que continuase la reacción. Se agitó la mezcla y se muestreó para el análisis de CPG cada hora. A partir del punto en que la desviación estándar del peso molecular medio en peso (Mw) de las tres últimas muestras horarias era <500 daltons (Da), la mezcla se diluyó con ODCB hasta alcanzar 10% de sólidos. Se enfrió el polímero y se aisló tal como se describe en los Ejemplos 1 a 9.

El contenido de grupos terminales hidroxilo del polímero producido se muestra en la Tabla 2, posteriormente. También se muestra el peso molecular del polímero y el tiempo hasta que el polímero alcanzó el peso molecular máximo (tiempo para que la reacción se "sature"). Los resultados demuestran que puede utilizarse K₃PO₄ acuoso para preparar una polieterimida con un bajo contenido de grupos terminales hidroxilo.

Tabla 2

Ejemplo	Modo de adición de K ₃ PO ₄ al 1%	Mw final, kilodaltons	Tiempo hasta la saturación (horas)	Contenido de grupos terminales hidroxilo (ppm)	ITR (°C)
10	Polvo, mezclado con sal	68,9	15	9	170**
12	Polvo, mezclado en el nivel de saturación	64,0	16	3	170**
11	Polvo, añadido a CIPAMI	66,2	10	10	170**
13	sol. acuosa al 40%, añadido a la sal, secado	66,5	20	11	170**

** Determinado mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

Ejemplos 14 a 17

Los Ejemplos 14 a 17 exploraron el efecto del tamaño de partícula de K_3PO_4 sobre el contenido de grupos terminales hidroxilo de la polieterimida y la velocidad de la reacción de polimerización.

Se fraccionó el K_3PO_4 en diferentes tamaños de partícula de la manera siguiente. Se introdujo una cantidad tarada de K_3PO_4 (100 g, Acros) en un vaso de vidrio de 250 ml y se cubrió con una hoja de aluminio. A continuación, se introdujo el vaso en un horno de vacío precalentado ($150^\circ C$) y se sometió a vacío total durante 3 días. Se redujo la temperatura del horno hasta la temperatura ambiente y se sacó el vaso y se transfirió a una caja seca con un flujo continuo de N_2 . Se introdujeron en la caja seca tamices de acero inoxidable preordenados (dispuestos, de parte superior a inferior, en micrómetros: 850, 425, 250, 150 y 75). Se vertió el K_3PO_4 desde la parte superior y se agitaron los tamices hasta que ya no pasaban más materiales (~5 horas). Se recogieron los polvos y se guardaron en el interior de la caja de guantes.

Se utilizó el K_3PO_4 fraccionado en las polimerizaciones llevadas a cabo según el Ejemplo 10 o 12. En la Tabla 3 se muestra el contenido de grupos terminales hidroxilo del polímero producido.

Tabla 3

Ejemplo	Distribución de tamaños de partícula de K_3PO_4 (micras), añadidos al 1%	Mw final, kilodaltons	Tiempo hasta la saturación (horas)	Contenido de grupos terminales hidroxilo (ppm)	ITR ($^\circ C$)
14	<75, añadido tal como se indica en el Ejemplo 10	50,0	8	23	170
15	<75, añadido tal como se indica en el Ejemplo 12	50,4	10	30	170
16	150-250, añadido tal como se indica en el Ejemplo 12	49,1	17	0***	170
17	75 a 150, añadido tal como se indica en el Ejemplo 12	50,1	15	16	170

** Determinado mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

*** no detectable - menos de 10 ppm

Los datos demuestran que el tamaño de partícula del K_3PO_4 afecta a la velocidad de la reacción de polimerización, correlacionando los tamaños de partícula más pequeños con reacciones de polimerización más rápidas.

Ejemplos 18 a 21

Los Ejemplos 18 a 21 exploraron la utilización de K_3PO_4 durante la polimerización en reacciones a gran escala (escala de planta piloto) para reducir la cantidad de grupos terminales hidroxilo en la polieterimida. En el Ejemplo 18, se evaluó la importancia del tamaño de partícula al utilizar K_3PO_4 . Los Ejemplos 19 y 20 ilustran pruebas exitosas con K_3PO_4 finamente dividido. El Ejemplo 21 ilustra la utilización de K_3PO_4 acuoso, la utilización de CIPAMI rico en amina y la terminación de grupos amina, resultando de esta manera en material pobre en OH. La clasificación de ITR del material de control y de las polieterimidadas utilizadas en los Ejemplos 19 y 20 se determinó según el método de ensayo de índice térmico relativo de UL[®] UL746B. Se resumen los resultados de los Ejemplos 18 a 21 posteriormente. Los Ejemplos 18 a 21 demuestran la preferencia de llevar a cabo la reacción de polimerización bajo condiciones estrictamente anhídras y con base finamente dividida y/o sal disódica de bisfenol A finamente dividida.

La sal disódica de bisfenol A se preparó de la manera siguiente. Un reactor de acero inoxidable con camisa de vapor, con deflectores, de 350 galones (el primer recipiente), provisto de un agitador, una camisa de vapor, indicador de temperatura, dispositivos apropiados para la carga de materiales, un sistema generador de gas inerte nitrógeno y una línea superior con condensador, se cargó con 474 kilogramos (1.045 libras) de agua y 191 kilogramos (422 libras, 839 moles) de bisfenol A (BPA). La mezcla se agitó y se sometió a atmósfera inerte de nitrógeno durante 1 hora. Se calentó la mezcla a $50^\circ C$ durante un periodo de 1 hora. A continuación se cargó el recipiente con 134 kilogramos (295,9 libras, 1.678 moles) de hidróxido sódico (NaOH) al 50% bajo agitación. A continuación la mezcla se calentó a una temperatura de entre $90^\circ C$ y $92^\circ C$ durante una hora para llevar a cabo la disolución de la sal disódica de bisfenol A. La solución se agitó durante 1 hora a esta temperatura y después se muestreó. El material era estequiométricamente equilibrado (exceso de NaOH igual o inferior a 0,1% molar).

Un reactor de acero inoxidable aislado, con deflectores, de 500 galones (también denominado secador de sales o segundo recipiente), provisto de indicador de temperatura, unos medios para mantener una atmósfera de nitrógeno estricta, una bomba en torno al bucle que incluía una bomba de velocidad variable y un intercambiador espiral de

calor con camisa de aceite y una línea superior con un condensador, se cargó con 977 kilogramos (2.150 libras) de ODCB. El bucle de recirculación se dotó de un válvula de control de contrapresión en el punto de descarga del recalentador. Se llevó el ODCB a 150°C bajo nitrógeno utilizando aceite caliente sobre el intercambiador de calor. La mezcla acuosa de sal disódica de bisfenol A se pulverizó en el ODCB a 1,8-3,1 kilogramos por minuto (4 a 7 libras por minuto) manteniendo en el recalentador una contrapresión de 22 psig. Se evitó así la ebullición dentro del recalentador mismo. La fuerza motriz para transferir la sal acuosa en el primer recipiente hasta el secador de sales era la presión de nitrógeno. Se ajustó la bomba para que proporcionase 250 gramos por minuto (gpm) de flujo por el bucle de recirculación. El aceite se mantuvo a 218°C. El agua y ODCB se destilaron, se condensaron y se recogieron en un decantador. Se aspiró el agua del decantador y el ODCB se recirculó nuevamente al secador de sales. El flujo superior del reactor (antes del condensador) se recogió periódicamente y se analizó para el contenido de humedad. Se llevó a cabo abriendo una válvula en la línea superior para permitir que el vapor entrase en un bucle enfriado externamente. El vapor condensado se recogió en un recipiente seco al final del serpentín y después se analizó para el agua mediante titulación de Karl-Fischer. Tras la recolección de 680 kilogramos (1.500 libras) de ODCB, el contenido de humedad en la línea superior era <20 ppm de agua. Se separaron del segundo reactor mediante destilación 227 kilogramos (500 libras) adicionales de ODCB y a continuación se dejó salir del recalentador el aceite por una válvula, proporcionando una suspensión seca de sal disódica de bisfenol A en ODCB con 24% de sólidos. Se enfrió la sal a temperatura ambiente con aceite frío sobre el recalentador.

Una parte de la suspensión de sal disódica de bisfenol A seca (29,2 kg de suspensión con 24% de sólidos, 7,18 kg, 26,37 moles de peso seco de sal disódica de bisfenol A) se cargó en un tercer recipiente. El tercer recipiente era un reactor de acero inoxidable con camisa de aceite de 50 galones provisto de un agitador, deflectores, unos medios para mantener una atmósfera de nitrógeno y una línea superior dotada de un condensador. La suspensión se diluyó con ODCB suficiente para proporcionar una suspensión con 10% de sólidos. Se hizo circular aceite caliente sobre la camisa del recipiente para destilar una cantidad reducida de ODCB en la parte superior en un intento de secar el sistema. En el caso de que se añadiese una base, se utilizaba fosfato potásico (finamente molido). La suspensión se sometió a reflujo suave durante 10 horas bajo agitación con nitrógeno.

El CIPAMI se preparó de la manera siguiente. En un cuarto recipiente, es decir en un reactor con deflectores revestido de vidrio, con camisa de aceite, de 50 galones, provisto de un agitador mecánico, unos medios para mantener una atmósfera de nitrógeno, dispositivos apropiados para cargar materiales en bruto y una línea superior provista de un condensador, se cargaron 9,5227 kilogramos (kg, 52,16 moles) de anhídrido 4-cloroftálico purificado (4CIPA), que contenía 5% en peso de anhídrido 3-cloroftálico, 100,8 g de anhídrido ftálico (0,68 moles), 3,000 kg (27,74 moles) de metafenilén-diamina (mPD), 0,0110 kg (0,067 moles) de fenilfosfinato sódico y 60 kg de ortodiclorobenceno (ODCB) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó y se sometió a atmósfera inerte de nitrógeno durante 1 hora. A continuación, la mezcla se calentó hasta una temperatura interna de 140°C durante tres horas y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. El agua generada por la imidización y parte del solvente se destiló del recipiente y se condensó. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 180°C durante 2 horas y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se muestreó la mezcla para determinar la pureza del monómero de CIPAMI mediante análisis de HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento). Se determinó que el material era deficiente en CIPA y seguidamente se añadieron al reactor 9,8 gramos (0,054 moles) de anhídrido 4-cloroftálico. La reacción se calentó durante una hora más y se muestreó nuevamente. Se consideró que el material se encontraba "en equilibrio estequiométrico", 0,19% molar de CIPA residual, 0,002% molar de monoamina residual (MA). A continuación el material se concentró a 23% de sólidos mediante destilación del ODCB del recipiente (se define el % de sólidos como el peso de monómero de CIPAMI dividido por la suma del monómero de CIPAMI y solvente). Se analizó el destilado para la humedad mediante titulación de Karl-Fischer y se descubrió que era <20 ppm al alcanzar 23% de sólidos en el recipiente. Se extrajo una muestra de la mezcla de reacción y se analizó mediante HPLC para determinar la cantidad de ácido monoamida (AMA) presente. Se consideró que la reacción se había completado al detectar <0,1% molar de MAA (monoaminoácido).

Se llevó a cabo la polimerización y se aisló el polímero de la manera siguiente. La suspensión de sal disódica de bisfenol A en el tercer recipiente se enfrió y se transfirió al cuarto recipiente (reactor de 50 galones que contenía la suspensión de CIPAMI indicada anteriormente). La mezcla de sal disódica de bisfenol A y CIPAMI se secó durante el curso de 10 horas mediante destilación del ODCB superior utilizando la camisa de aceite caliente sobre el recipiente para proporcionar una suspensión que presentaba aproximadamente 25% de sólidos. El catalizador (HEGCl, 73,19 gramos, 0,28 moles, disueltos en 292 gramos de ODCB, contenido de humedad de la solución de catalizador de 20 ppm según se determinó mediante titulación de Karl-Fischer) a continuación se añadió a la suspensión y la mezcla se llevó a reflujo (180°C a 185°C) utilizando la camisa de aceite caliente sobre el recipiente.

Tras alcanzar el polímero el peso molecular deseado según se determinó mediante CPG, la mezcla de reacción se enfrió a 165°C y se trató con H₃PO₄ acuoso al 85% (193 g, 1 por ciento en peso con respecto a la cantidad de polímero presente) durante 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se diluyó con ODCB, proporcionando una solución al 10% en peso de polímero en ODCB y se enfrió a una temperatura de entre 120°C y 135°C. A continuación se filtró el material por un filtro de metal sinterizado de 2 micras para eliminar las sales precipitadas de cloruro sódico y fosfato, proporcionando una solución ámbar transparente de polímero en ODCB. Se recogió el filtrado en un recipiente de acero inoxidable con camisa de aceite provisto de un agitador.

A continuación, la solución de polímero se puso en contacto con 329 kg de agua a 90°C. El pH del agua había sido ajustado a un valor de entre 4 y 5 con la adición de una cantidad reducida de H₃PO₄ previamente a la transferencia al recipiente. El sistema de dos fases se mezcló durante 5 minutos a 160 rpm y después se dejó sedimentar durante dos horas. Se separó la fase orgánica a un recipiente idéntico separado. Se descartó la fase acuosa. La fase orgánica se lavó nuevamente con 149 kilogramos (329 libras) de agua ligeramente ácida tal como se acaba de indicar. A continuación se concentró la fase orgánica hasta formar una solución con 30% de sólidos mediante la destilación del ODCB. A continuación la solución concentrada se alimentó a una tasa de 33 kilogramos por hora (72 libras por hora) a un extrusor de vacío desvolatilizante. La velocidad del husillo del extrusor era de 525 rpm; los puertos de vacío en el barril del extrusor se mantuvieron a 3 mm de Hg; la temperatura de fundido del polímero era de 430°C. Las fibras de polímero se enfriaron en un baño de agua, se transportaron a un dispositivo para soplar el agua superficial de las fibras y después se alimentaron a una cortadora para producir pellets de resina. Se exponen a continuación las condiciones específicas de los Ejemplos 18 a 21.

Ejemplo 18

En el Ejemplo 18 se trituro el K₃PO₄ y se añadió a la suspensión de sal disódica de bisfenol A y se calentó bajo agitación durante diez horas bajo reflujo (180°C). Al añadir la suspensión de sal disódica de bisfenol A con el K₃PO₄ a la suspensión de CIPAMI se encontraban presentes partículas grandes (de 1 a 5 mm de tamaño aproximado) en la mezcla resultante que consistía principalmente en K₃PO₄. Que el K₃PO₄ no se dividiera finalmente resultó en el aislamiento de polímero con 309 ppm de grupos terminales OH. Posteriormente se descubrió que había penetrado una pequeña cantidad de agua en el reactor en el que la sal disódica de bisfenol A y el K₃PO₄ habían sido calentados, aglomerando el K₃PO₄. Se cree que la presencia del agua había reducido la efectividad del K₃PO₄ (por aglomeración).

Ejemplo 19

En el Ejemplo 19 se utilizó el K₃PO₄ sin modificación y contenía agua en una cantidad de 1% en peso y se evitó la introducción de humedad en el sistema durante la adición del K₃PO₄. Se calentaron la sal disódica de bisfenol A y el K₃PO₄ y se agitaron a 180°C durante 12 horas, resultando en una suspensión finamente dividida. La utilización de este material en la reacción de polimerización resultó en un material de bajo contenido en OH (63 ppm de OH).

Ejemplo 20

En el Ejemplo 20, se secó el K₃PO₄ antes de la utilización, con el fin de conseguir un contenido de agua inferior a 100 ppm de agua. Se calentaron la sal disódica de bisfenol A y K₃PO₄ y se agitaron a 180°C durante 12 horas, resultando en una suspensión finamente dividida. La utilización de este material en la reacción de polimerización resultó en material de bajo contenido en OH (25 ppm de OH).

Ejemplo 21

El Ejemplo 21 analizó la utilización de K₃PO₄ acuoso en lugar de K₃PO₄ sólido y la utilización de un agente de terminación para terminar los grupos terminales amina.

Se prepararon la sal disódica de bisfenol A con K₃PO₄ de la manera siguiente. Se preparó la sal disódica de bisfenol A tal como se describe en los Ejemplos 18 a 20. Se cargó un reactor de acero inoxidable con camisa de aceite, de 50 galones, con una suspensión de sal disódica de bisfenol A en ODCB, en la que el % de sólidos de la sal en el ODCB era de 15% en peso (se encontraban presentes 7,822 kg de sal disódica de bisfenol A). Se sometió a burbujeo la suspensión con nitrógeno durante 70 minutos y después se calentó a 170°C. Se pulverizó una solución al 50 por ciento en peso de fosfato potásico (K₃PO₄, 420,8 g e solución, 210,4 g, 0,99 moles) en agua en la mezcla de ODCB caliente durante 50 minutos. El spray era un spray fino de gotas que presentaban un tamaño medio de 40 µm. Se dirigió el spray a la superficie del material en el recipiente. El agua y el ODCB se evaporaron instantáneamente en la cabeza del líquido y se condensaron. El recipiente estaba provisto de un dispositivo en el fondo conectado con una bomba centrífuga que descargaba de retorno al recipiente. Se recirculó el contenido del recipiente a través de la bomba para reducir eficazmente el tamaño de partícula de los sólidos de sal disódica de bisfenol A y de K₃PO₄. Se concentró la mezcla a ~20% mediante destilación del ODCB en la cabeza. El contenido de humedad en el espacio de cabeza cuando el material en el recipiente presentaba 19,5% de sólidos era de 16 ppm. Se enfrió el recipiente a 120°C y se agitó durante 12 horas y después se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Se preparó el CIPAMI tal como se describe en los Ejemplos 18 a 20, utilizando las cantidades siguientes: 4-CIPA (9,8769 kg, 54,10 moles), 3-CIPA (0,5045 kg, 2,76 moles), anhídrido ftálico (PA, 4,9 gramos, 0,033 moles), meta-fenilén-diamina (mPD, 3.000 kg, 27,74 moles), SPP (11 g, 0,067 moles) y 68,7 kg de ODCB. El producto final se concentró a 20% de sólidos mediante destilación del ODCB. La estequiometría final del producto era de un exceso de 0,33% molar de 4-MA (0,184 moles) y una cantidad indetectable de 4-CIPA. Se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente.

Se continuó la polimerización mediante la combinación de la suspensión de sal disódica de bisfenol A que contenía

K₃PO₄ con el CIPAMI, secando la mezcla combinada mediante la destilación de una cantidad reducida de ODCB del recipiente, seguido de la adición del catalizador de polimerización (HEGCl, 75,8 g, 0,287 moles en 300 ml de ODCB seco). Se produjo una reacción exotérmica. La reacción transcurrió a 180°C durante 6 horas y el análisis (cromatografía de permeación en gel, CPG) demostró que el polímero presentaba un Mw de 1.200 daltons. A continuación, se añadió al recipiente una parte adicional de la suspensión de sal disódica de bisfenol A tratada con K₃PO₄ (387 g, 1,42 moles) y la mezcla se calentó durante 6 horas adicionales, después de las cuales el Mw era de 34.350 daltons. A continuación se añadió al recipiente una parte adicional de la suspensión de sal disódica de bisfenol A tratada con K₃PO₄ (105 g, 0,386 moles) y la mezcla se calentó durante 12 horas adicionales, después de las cuales el Mw era de 46.930 daltons. A continuación se añadió al recipiente anhídrido ftálico (PA, 50 g, 0,34 moles, 1,85 equiv. con respecto a la cantidad de 4-MA presente en la mezcla de CIPAMI de partida) para terminar los grupos terminales amina libres. Se calentó la reacción a 180°C durante 3 horas adicionales. A continuación se trató el polímero con ácido fosfórico y se aisló tal como se describe en los Ejemplos 18 a 20.

El polímero resultante presentaba un peso molecular de 46.700 daltons con un contenido de grupos terminales hidroxilo de 57 ppm y un contenido de grupos terminales amina de 13 ppm, y una clasificación de ITR de 170°C, determinada mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado.

El presente ejemplo demostró la utilización de K₃PO₄ acuoso para tratar la sal disódica de bisfenol A, la utilización de una bomba centrífuga para reducir el tamaño de partícula de las partículas de sal, la importancia de la sequedad de la mezcla de reacción de polimerización, la capacidad de llevar a cabo una reacción de polimerización rica en aminas seguido de la terminación de las aminas con PA, proporcionando finalmente una resina con bajo contenido en OH y NH₂ terminal en un periodo de tiempo razonable.

Los resultados de los Ejemplos 18 a 21 se resumen a continuación, en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Contenido de OH del polímero (ppm en peso)	Caída del peso molecular máximo tras 12 días a 230°C (% caída de Mp)	Método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado (°C)	Protocolo de ensayo de UL UL756B (°C)
ULTEM™ 1000/1000	<10	8,5	170	170
18 (Comparativo)	309	35,0	160	NM
19	63	12,8	170	170
20	25	12,5	170	170
21	57	12,6	170	NM

NM: no medido

Ejemplos 22 a 49

Los Ejemplos 22 a 40 exploraron el efecto de la estequiometría de la sal disódica de bisfenol A sobre la cantidad de grupos terminales hidroxilo en la polieterimida.

Las sales disódicas de bisfenol A se prepararon de la manera siguiente. Se cargó un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 2 litros con la cantidad requerida de bisfenol A para preparar aproximadamente 0,5 moles de sal disódica acuosa de la estequiometría deseada (ver la Tabla 5) con aproximadamente 15% de sólidos. Se dosificó el bisfenol A en el matraz en una balanza adecuada que se comprobó con pesos estándares inmediatamente antes de las pesadas. El bisfenol A generalmente contenía menos de 400 ppm de agua y se ignoró este error. El matraz, conjuntamente con agua desgasificada y Anachemia Acculute 1 N (componente número 83112-000, que contenía 0,998 a 1,002 moles de NaOH) se introdujo en una caja de guantes con nitrógeno. En la caja de guantes también se disponía de una balanza con capacidad para pesar con una precisión de dos decimales.

Tabla 5

EJEMPLO	Estándar (error estequiométrico en % molar)	Delta moldes de BPA respecto a estequiometría perfecta	Peso de BPA (g)	Est. de peso total (g)	Peso de sólidos (g)	Peso. NaOH Acculute 1,0 N y H ₂ O (g)
22	Equilibrio estequiométrico	0	114,1450	907,53	136,13	793,39
	Est. ricos en BPA					
23	0,3	0,0015	114,4874	909,82	136,47	795,33
24	0,5	0,0025	114,7157	911,34	136,70	796,62
25	0,6	0,003	114,8299	912,10	136,81	797,27

EJEMPLO	Estándar (error estequiométrico en % molar)	Delta moldes de BPA respecto a estequiometría perfecta	Peso de BPA (g)	Est. de peso total (g)	Peso de sólidos (g)	Peso. NaOH Acculute 1,0 N y H ₂ O (g)
26	1	0,005	115,2865	915,14	137,27	799,86
27	2	0,01	116,4279	922,75	138,41	806,32
28	3	0,015	117,5694	930,36	139,55	812,79
29	5	0,025	119,8523	945,58	141,84	825,73
30	8	0,04	123,2766	968,41	145,26	845,13
	Est. pobres en BPA					
31	-0,2	0,001	113,9167	906,25	135,94	792,33
32	-0,3	0,0015	113,8026	905,61	135,84	791,81
33	-0,5	0,0025	113,5743	904,33	135,65	790,75
34	-0,6	0,003	113,4601	903,69	135,55	790,23
35	-1	0,005	113,0036	901,12	135,17	788,12
36	-2	0,01	111,8621	894,72	134,21	782,85
37	-3	0,015	110,7207	888,31	133,25	777,59
38	-4	0,02	109,5792	881,90	132,28	772,32
39	-5	0,025	108,4378	875,49	131,32	767,05
40	-8	0,04	105,0134	856,26	128,44	751,25

5 Se añadió cuidadosamente el NaOH al matraz y se utilizó agua desgasificada para completar la transferencia de la sustancia cáustica desde la botella de plástico de Acculute al matraz. El peso total agrupado de agua y el contenido de la botella de Acculute era de aproximadamente 800 gramos. Se tapó el matraz dentro de una caja seca y después se transfirió a una campana de laboratorio.

10 Se acopló al matraz un agitador mecánico y un receptor de Dean y Stark dotado de un condensador de reflujo. El brazo del dispositivo de Dean y Stark acoplado al matraz se envolvió con cinta calentada eléctricamente. En el tercer cuello se acopló un adaptador de nitrógeno. Se estableció un flujo suave de nitrógeno. A continuación, el matraz se sumergió en un baño de aceite de temperatura controlada colocado en un elevador de laboratorio. El conjunto permitía bajar el baño de aceite hasta separarlo por completo del fondo del matraz de fondo redondo.

15 La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta la disolución del bisfenol A. Las sales ricas en bisfenol A requirieron periódicamente un calentamiento suave para llevar a cabo la disolución del bisfenol A. Se añadió al matraz tolueno de grado reactivo desgasificado hasta alcanzar una pulgada de espacio de cabeza entre el nivel de líquido y el fondo de la junta del cuello lateral. La temperatura del aceite seguidamente se llevó a 145°C. Se destiló tolueno y agua del matraz y el agua se recogió en el brazo del receptor. Se separó el agua y no se permitió que retornase al matraz. De esta manera se eliminó la mayor parte del agua durante un periodo de aproximadamente 6 horas. Se añadió tolueno recién desgasificado tras eliminar aproximadamente dos tercios del agua. Destiló muy poca agua tras seis horas de reflujo. La sal disódica de bisfenol A se aglomeraba en los lados del recipiente. Se retiró el calor y se enfrió el material hasta la temperatura ambiente durante la noche bajo nitrógeno.

25 Manteniendo nitrógeno en la parte superior de la suspensión salina, se rasparon cuidadosamente los lados del matraz y el eje de agitación con una espátula curvada de gran tamaño. Tras retirar la sal adherida, se devolvieron el receptor de Dean y Stark y el adaptador de nitrógeno a su configuración original. Se añadió tolueno desgasificado hasta prácticamente llenar el matraz, aunque se dejó suficiente espacio de cabeza para permitir la salida de vapor. Se introdujo nuevamente el recipiente en el baño de aceite de temperatura controlada a 145-150°C y se destiló tolueno/agua en la parte superior con un barrido suave de nitrógeno, permitiendo que el tolueno en el brazo de recolección retornase al recipiente y retirando el agua que se recogía en el brazo lateral. Tras 4 a 5 horas de reflujo, se había eliminado la mayor parte del agua y el tolueno en el brazo de recolección del receptor prácticamente estaba limpio. En este punto se destiló 1 litro de tolueno en el espacio de cabeza y se apartó al brazo lateral (no se permitió que fluyese de retorno hasta el interior del recipiente nada del tolueno). Se añadieron al matraz aproximadamente 500 ml de tolueno de grado reactivo en botella desgasificado y se separaron mediante destilación hasta que permanecieron aproximadamente 500 ml de suspensión en el recipiente.

35 Se retiró el baño de aceite del recipiente, manteniendo simultáneamente un barrido de nitrógeno en el sistema. Se dejó que se enfriase el material. Se tapó el recipiente y se transfirió a una caja de guantes mantenida bajo nitrógeno. A continuación se transfirió la suspensión a un matraz de fondo redondo de 1 cuello de 1 litro.

40 A continuación se introdujo rápidamente el matraz en un evaporador rotatorio y se estableció lentamente un vacío, de 75 a 100 mm de Hg. Se sumergió el matraz en un baño de aceite de temperatura controlada establecida entre 50°C y 60°C. Se eliminó la mayor parte del tolueno, proporcionando una sal seca. Se retiró el matraz del baño de aceite y se añadió nuevamente nitrógeno al evaporador. Se retiró el matraz y se agitó para fragmentar cualquier adherencia. Se vaciaron las trampas de vacío y receptor de bulbo en el evaporador giratorio, se enjuagaron con acetona, se secaron mediante soplado y se sustituyeron. El matraz se introdujo nuevamente en el evaporador giratorio y se sometió el matraz a vacío total (<25 mm de Hg). Se calentó el matraz en el baño de aceite fijado a

150°C durante una hora, proporcionando la sal disódica de bisfenol A sólida de flujo libre sólida.

Se sintetizó CIPAMI tal como se ha descrito en los Ejemplos 18 a 21. Se enfrió hasta la temperatura ambiente una parte de la suspensión de CIPAMI/ODCB (2 kg). La suspensión se filtró al vacío utilizando un papel de filtro Whatman del número 1 en un embudo Buchner grande, proporcionando una torta húmeda. Se añadió a la torta en el filtro un litro de ODCB caliente (90°C). Se aplicó vacío para eliminar este enjuague de ODCB. Se repitió el enjuague con otro litro de ODCB a 90°C. A continuación, la torta húmeda en el embudo se enjuagó con 1 litro de tolueno a temperatura ambiente para eliminar la parte principal del ODCB de la torta. A continuación se colocó la torta en un platillo de aluminio. Se introdujo el platillo en un horno de vacío (10 mm) durante 12 horas a 150°C. Se sacó el platillo del horno y se dejó que se enfriase, proporcionando monómero de CIPAMI seco.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo de la manera siguiente. Todas las cargas se llevaron a cabo en una caja seca con el material de vidrio montado. Se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml provisto de un tapón y una válvula de gases, con 6,09 gramos (0,0224 moles) de una sal disódica de bisfenol A de estequiometría particular y 10 gramos (0,0228 moles) de CIPAMI (preparado tal como se ha indicado anteriormente). El matraz se cargó con 65 gramos de ODCB. A continuación, se proporcionó al matraz una varilla de agitación y soporte de rodamientos. Se sacó el matraz de la caja seca y se le acopló inmediatamente un adaptador de nitrógeno en un cuello lateral. El tapón restante se dejó flotar, liberando cualquier presión. A continuación, se acopló al recipiente un receptor de Dean y Stark con un condensador de reflujo en la parte superior. Se estableció un barrido suave de nitrógeno a través del espacio de cabeza del recipiente. A continuación se calentó la reacción a 200°C utilizando un baño de aceite externo y se estableció un barrido suave de nitrógeno para secar azeotrópicamente la mezcla en ODCB. Se eliminó el ODCB de la mezcla hasta alcanzar 30 por ciento en peso de sólidos (~25 gramos de ODCB). Se agitó suavemente la mezcla para evitar salpicaduras de los materiales en los lados del matraz o en la varilla de agitación. Tras el secado de las fracciones de cabeza según análisis de Karl-Fischer, se cargaron 90 mg (1% molar) de HEGCl a la solución; en 30 minutos la solución había adquirido un color parduzco y finalmente se convirtió en una solución de color dorado, tras 90 minutos. Se muestreó la mezcla tras 2 horas con el fin de medir Mw, y posteriormente cada hora hasta alcanzar la reacción un nivel de saturación (nivel de saturación=las 3 últimas muestras horarias presentaban una desviación estándar inferior a 500 daltons). En el caso de que Mw fuese inferior a 45K, se realizaba una corrección de 140 mg de sal disódica de bisfenol A con diana en un Mw de polímero de 55.000.

A continuación se calentó la reacción a 160°C, a continuación se trató con 170 mg (1% en peso con respecto al polímero) de H₃PO₄ acuoso al 85%. Tras añadir el ácido, la mezcla se purgó con nitrógeno para eliminar cualquier agua (5 minutos). Se calentó la reacción durante una hora adicional. A continuación se enfrió la reacción y se diluyó hasta 10 por ciento en peso con CH₂Cl₂ (aproximadamente 70 ml). A continuación se filtró la mezcla con un embudo Buchner utilizando un disco de GF (filtro de fibra de vidrio) Whatman de 1 micrómetro. A continuación la solución de filtrado se transfirió a un mezclador, en el que se añadió un volumen igual de hexano y se mezcló uniformemente, precipitando el polímero de la solución. Se filtró la mezcla y el polímero aislado se secó bajo vacío a 165°C durante 24 horas, formando unos polvos de polímero seco.

Los polímeros resultantes se analizaron para el contenido de OH terminales mediante RMN P³¹. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	Fuente salina	Cantidad de catalizador	Proporción S/C	Mw en el nivel de sat.	PDI	ppm de grupos terminales amina	ppm de grupos terminales OH	ITR**
41*	1% de BPA	1,5	0,98/6,22	75.402	2,97	55	1.344	160
42*	Equ. estequ.	1,5	0,98/6,22	46.884	2,33	71	570	160
43*	0,2% de NaOH	1,5	0,98/6,22	60.949	2,74	62	496	160
44*	0,3% de NaOH	1,5	0,98/6,22	55.291	2,96	0	466	160
45*	0,5% de NaOH	1,5	0,98/6,22	52.187	2,39	93	512	160
46*	1% de NaOH	1,5	0,98/6,2	75.420	3,11	123	342	160
47	2% de NaOH	1,5	0,98/6,18	47.410	2,9	111	55	170
48	3% de NaOH	1,5	0,98/6,22	45.210	2,39	197	54	170
49	4% de NaOH	1,5	0,98/6,15	48.830	2,17	89	62	170

* Ejemplo comparativo

** Determinado mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

Comentario de los Ejemplos 41 a 49

Los resultados demuestran que sólo algunas polieterimidias presentaban un contenido de OH que era superior a 0 e

inferior o igual a 100 partes por millón en peso (ppm), y un índice térmico relativo que era superior o igual a 170°C. Las sales ricas en sustancias cáusticas que presentaban un exceso de NaOH de 2% a 4% resultaron en polímero con un contenido de grupos terminales OH ~60 ppm. La composición de los grupos terminales amina se encontraba ligeramente elevada. Los polímeros aislados se envejecieron por calor en el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado y se demostró que envejecían por calor, así como resina con un contenido muy bajo de OH terminales. Resultó necesaria sal disódica de bisfenol A con un exceso de NaOH igual o superior a 2% molar para reducir la cantidad de extremos OH hasta un nivel que proporcionase polímero que envejeciese por calor bien. Además, los polímeros preparados en los Ejemplos 41 a 49 mostraron un nivel elevado de grupos terminales amina.

10 Ejemplos 50 a 52

Las polimerizaciones se llevaron a cabo tal como se ha expuesto anteriormente y se trataron con 4-CIPA en dos modos diferentes. En un modo, se añadió 1 por ciento en peso de 4-CIPA (con respecto al peso de polímero producido) a la mezcla de reacción de polimerización 1 hora después de incrementarse el Mw, a 180°C. Se calentó la mezcla durante 2 horas y después se trató con ácido fosfórico y se aisló tal como se ha indicado anteriormente. En el otro modo, la mezcla de polimerización se desactivó con ácido fosfórico 1 hora después de detenerse el incremento de Mw y después se añadió a la mezcla de reacción 1 por ciento en peso de 4-CIPA (con respecto al peso de polímero producido) a 180°C y se agitó durante 2 horas a 180°C. A continuación se envejecieron por calor los polímeros en el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado y se muestran los datos en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo	Método de terminación con CIPA	Contenido de OH terminal (ppm)	Clasificación de ITR (°C)
50	antes de inhibir con H ₃ PO ₄	24	170
51	antes de inhibir con H ₃ PO ₄	47	170
52	después de inhibir con H ₃ PO ₄	64	170

25 Ejemplos 53 a 56

Se exploró la sinergia del K₃PO₄ añadido y la sal rica en sustancia cáustica en la producción de una resina con <100 ppm de OH. Se llevaron a cabo polimerizaciones tal como se ha indicado anteriormente. Se preparó sal disódica de BPA que presentaba un exceso de 1% molar en hidróxido sódico. Esta sal se secó rigurosamente y después se polimerizó con CIPAMI en presencia de 0,25 a 1,0 por ciento en peso de K₃PO₄ sólido (con respecto al peso de polímero producido) y un catalizador de transferencia de fases (cloruro de hexaetilguanidinio, 1% molar con respecto a la cantidad de sal disódica de bisfenol A). La cantidad de exceso cáustico utilizada para preparar la sal disódica de BPA era de 0,12 por ciento en peso con respecto a la cantidad de polímero producida.

Se muestran los resultados en la Tabla 8, a continuación.

35 Tabla 8. Sinergia de K₃PO₄ y sal disódica rica en sustancia cáustica 1% molar (1)

Ejemplo	Porcentaje en peso de K ₃ PO ₄	Porcentaje en peso de exceso de NaOH	Contenido de OH terminal (ppm)	Clasificación de ITR**
53	0,25	0,13	459	160
54	0,35	0,13	177	160
55	0,50	0,13	54	170
56	1,00	0,13	28	170

(1) Porcentaje en peso de K₃PO₄ con respecto a la cantidad de polímero producida. El porcentaje en peso de exceso de NaOH es con respecto a la cantidad de polímero producida y es igual a sal disódica de BPA con un exceso de 1% molar de NaOH. Se midió el contenido de OH mediante RMN P³¹. Los estudios han demostrado que un polímero que contiene menos de 100 ppm de OH presenta un ITR de 170°C.

** Determinado mediante el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

45 Ejemplos alternativos

El propósito de los presentes ejemplos era determinar si la utilización de estabilizadores mejoraría las propiedades de ITR de las polieterimidias con desplazamiento de cloro. Inexplicablemente, tal como se expone con mayor detalle a continuación, la utilización de los estabilizadores no resultó en que las polieterimidias con desplazamiento de cloro presentasen un ITR de 170°C o superior.

Más particularmente, se exploró la utilización de estabilizadores para resolver problemas de estabilidad térmica de las resinas de polieterimida con un contenido de grupos terminales hidroxilo superior a 100 ppm. La totalidad de los presentes ejemplos son comparativos y se denomina "ejemplos alternativos" para distinguirlos de los ejemplos

comparativos proporcionados anteriormente.

Se utilizaron dos resinas de polieterimida diferentes. Una resina de polieterimida preparada a partir de un procedimiento de desplazamiento de cloro presentaba un contenido de grupos terminales hidroxilo de 350 ppm, conteniendo grupos terminales cloro (resina III), que se aisló a partir de la reacción inicial de CIPAMI y sal disódica de bisfenol A en ODCB en presencia de un catalizador de transferencia de fase, y presentaba una clasificación de ITR de 160°C. La otra polieterimida era material ULTEM TM 1000-1000 de grado comercial preparado a partir de dianhídrido de bisfenol A, meta-fenilén-diamina y anhídrido ftálico tal como se describe en la patente US n° 4.417.044 (de SABIC Innovative Plastics) y presentaba un contenido de grupos terminales hidroxilo <10 ppm, sin grupos terminales cloro y una clasificación de ITR de 170°C.

Ejemplos alternativos 1 a 15

Los estabilizadores presentados en la Tabla 9 se agruparon en un polímero de fórmula (III) que contenía 350 ppm de contenido de grupos terminales OH en las cantidades mostradas. Las cantidades se proporcionan en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

Tabla 9

Ejemplo alternativo	Estabilizador	Cantidad (porcentaje en peso)	CAS	Proveedor
1	Irgafos P-EPQ	0,15	119345-01-6	Ciba
2	Irganox 1010	0,30	98584-37-3	Ciba
3	Irgaphos 168	0,30	31570-04-4	Ciba
4	Doverphos S-9228	0,30	154862-43-8	Dover Chem
5	Irganox 1330	0,15	1709-70-2	Ciba
6	Irganox 1010 + Irgaphos 168	0,15/0,15		Ciba
7	Irgaphos 169 + ácido fosfórico (2:1 molar)	0,10		Ciba
8	Hycite 713 (DHT-4C)	0,05	11097-59-9	Dow
9	Epoxi DER 661	0,30	25036-25-3	N/A
10	Fosfato de monocinc (MZP)	0,30	13598-37-3	N/A
11	SAPP (dihidrógeno-pirofosfato sódico)	0,30	7758-16-9	N/A
12	Óxido de cinc	0,30	1314-13-2	N/A
13	Fenilfosfenato sódico (SPP)	0,05	4297-95-4	Ferro Corporation
14	Fosfato trisódico	0,05	10101-89-0	N/A
15	Sal sódica de dipentil-éster de ácido fosfórico	0,30	68698-62-4	N/A

Técnicas y procedimientos

Los estabilizadores se mezclaron en seco con la polieterimida que presentaba un contenido de grupos terminales hidroxilo de 350 ppm y se extrudieron en un extrusor de doble husillo Coperion ZSK-18 MegaLab de 18 milímetros (mm) (versión de alta temperatura), con 12 barriles. El extrusor presentaba alimentación en el barril número 1, un alimentador lateral de doble husillo en el barril número 2, venteo por vacío en el barril número 11, una proporción de longitud a diámetro (L/D) de 48 y era alimentado por un alimentador de husillo rotatorio ajustable. Se hizo funcionar el extrusor bajo las condiciones siguientes, presentadas en la Tabla 10.

Tabla 10

Condiciones de extrusión	Configuración/lectura
Zona 1 (alimentación)	600°C
Zona 2	620°C
Zona 3	640°C
Zona 4	650°C
Zona 5	660°C
Zona 6 (venteo por vacío)	670°C
Zona 7	680°C
RPM	250

Los pellets aislados se envejecieron utilizando el ensayo de envejecimiento por calor acelerado a 230°C, utilizando el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado anteriormente descrito. El peso molecular máximo de los pellets combinados se midió antes del envejecimiento por calor, tras 6 días de envejecimiento y tras 13 días de envejecimiento, mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Se muestra a título comparativo el peso molecular de la polieterimida con un contenido de grupos terminales hidroxilo de 350 ppm antes del envejecimiento, tras 6 días de envejecimiento y tras 13 días de envejecimiento. De manera similar, también se muestra el peso

molecular de la polieterimida con un contenido de grupos terminales hidroxilo <10 ppm antes del envejecimiento, tras 6 días de envejecimiento y tras 13 días de envejecimiento. Se muestran los resultados del envejecimiento por calor en la Tabla 11.

5 Tabla 11. Peso molecular máximo (Mp) de resinas combinadas observadas en el método de ensayo de envejecimiento por calor acelerado

Ejemplo alternativo	Estabilizador	Días a 230°C			
		0	6	13	ITR*
	Resina con <10 ppm de OH (ULTEM TM 1000-1000)	49959	50859	49987	160
	Resina con 350 ppm de OH (resina III)	50609	46306	36771	160
1	Irgafos P-EPQ	50136	46692	36899	160
2	Irganox 1010	50417	43513	34698	160
3	Irgaphos 168	50187	45998	36753	160
4	Doverphos S-9228	49336	43590	34833	160
5	Irganox 1330	50345	44278	34956	160
6	Irganox 1010 + Irgaphos 168	50774	45796	38239	160
7	Irgaphos 169 + ácido fosfórico (2:1 molar)	51023	45859	39750	160
8	Hycite 713 (DHT-4C)	51746	43725	32615	160
9	Epoxi DER 661	50053	43127	36087	160
10	Fosfato de monocinc (MZP)	48811	45637	39549	160
11	SAPP (dihidrógeno-pirofosfato sódico)	48886	42600	35537	160
12	Óxido de cinc	50224	41670	34408	160
13	Fenilfosfinato sódico (SPP)	48727	44618	38882	160
14	Fosfato trisódico	47650	42305	34654	160
15	Sal sódica de dipentil-éster de ácido fosfórico	47754	41932	34629	160

* Clasificación de ITR estimada basada en la conservación del Mp.

10 No se apreció ninguna mejora clara en el comportamiento de envejecimiento por calor de la resina que contenía 350 ppm de contenido de grupos terminales OH que contenía diversos estabilizadores; sólo MZP y SPP mostraron una mejora marginal de la estabilidad térmica medida como la reducción de Mp durante el tiempo. Sin embargo, la combinación de MZP y SPP en el polímero resultó en un producto con una apariencia turbia, impidiendo su utilización como estabilizador. Ninguno de los estabilizadores resultó en en el comportamiento de estabilidad térmica de la resina con un contenido de grupos terminales OH <10 ppm.

Ejemplos alternativos 16 a 51

20 Se combinó un conjunto adicional de estabilizadores en la resina de fórmula (III) que contenía 350 ppm de grupos terminales hidroxilo tal como se indica para los Ejemplos 1 a 15, en las cantidades mostradas en la Tabla 12. El procedimiento de combinación proporcionó resina en forma de pellets. Las cantidades de estabilizador combinado en la resina se proporcionan en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

25 Tabla 12

Ejemplo alternativo	CAS	NOMBRE	CANTIDAD	PROVEEDOR
16	119345-01-6	Irgafos [®] P-EPQ	0,60%	Ciba
17	29690-82-2	Epoxi Cresol Novolac (ECN 1299)	0,60%	Ciba
18	82091-12-1	BMSC	0,60%	Sabiz BoZ
19		Policarbonato grado 100	1,00%	Sabic MtV
20	42955-03-3	Torlon 9000T	1,00%	Solvay
21	34052-90-9	1,3-Fenilén-bis-oxazolina (BOX)	0,60%	
22		Marlex Concentrado al 10% molido fino	6,00%	Sabic MtV
23		PPS Ryton S4	0,60%	Phillips
24	71878-19-8	Chimassorb 944 LD	0,60%	Ciba
25	84989-41-3	Aquapel 364 (dímero alquil-ceteno)	0,60%	
26	7704-34-9	Azufre elemental	0,30%	Aldrich
27	38103-06-9	BPADA	0,60%	Sabic MtV
28	115-83-3	Tetraestearato de pentaeritritilo	0,60%	
29		Nilón 6-6	0,60%	
30		PBT 195 molido fino	0,60%	Sabic
31	29598-76-3	Seenox 412-S	0,60%	

Ejemplo alternativo	CAS	NOMBRE	CANTIDAD	PROVEEDOR
32		D9000 Siltem Finos	0,30%	Sabic MtV
33	26061-90-5	Bondfast E (polietilén-coglicidil-metacrilato)	0,60%	Sumitomo
34	13676-54-5	Bismaleimida	0,60%	Aldrich
35		Irgafos 12	0,60%	Ciba
36		Irganox 1098	0,30%	Ciba
37		Irganox 1035	0,60%	Ciba
38	2386-87-0	Joncryl ADR	0,60%	Basf
39		Epocros RPS-1005	0,60%	
40	108-30-5	Anhídrido succínico	0,60%	Aldrich
41	941-69-5	Fenilmaleimida	0,60%	
42	10081-67-1	Nauguard 445	0,60%	Chemtura
43	89-32-7	Dianhídrido tetracarboxílico benceno	0,60%	Aldrich
45		Irganox 1010	0,30%	Ciba
46		Irganox 1330	0,60%	Ciba
47	5949-29-1	Ácido cítrico	0,60%	Aldrich
48	108-31-6	Anhídrido maleico	0,60%	Aldrich
49	497-19-8	Carbonato sódico	0,60%	Aldrich
50		Irgafos 168	0,60%	Ciba
51	10101-89-0	Fosfato trisódico	0,60%	Aldrich
52		Resina con 350 ppm de OH (resina III)		SABIC

Los pellets combinados obtenidos se envejecieron utilizando el ensayo de envejecimiento por calor acelerado a 230°C, utilizando el método de envejecimiento por calor acelerado anteriormente descrito. Se midió el peso molecular de los pellets combinados antes del envejecimiento por calor, tras 6 días de envejecimiento y tras 13 días de envejecimiento. Se muestra a título comparativo el peso molecular de la polieterimida con un contenido de grupos terminales hidroxilo de 350 ppm antes del envejecimiento tras 6 días de envejecimiento y tras 13 días de envejecimiento. Se analizaron los pellets iniciales y los envejecidos por calor mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) para determinar el peso molecular máximo (Mp). Se muestran los resultados en la Tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo alternativo	Estabilizador	Días a 230°C			ITR*
		0	6	13	
16	Irgafos® P-EPQ	48379	43727	38401	160
17	Epoxi Cresol Novolac (ECN 1299)	49933	41319	30642	160
18	BMSC	50609	45290	36835	160
19	Polycarbonato grado 100	50593	46117	38416	160
20	Torlon 9000T	50406	46635	40629	160
21	1,3-Fenilén-bis-oxazolona (BOX)	47301	43197	37814	160
22	Marlex concentrado al 10% molido fino	50612	44570	41792	160
23	PPS Ryton S4	50181	47799	42156	160
24	Chimassorb 944 LD	47055	40125	32482	160
25	Aquapel 364 (dímero alquil-ceteno)	50493	39231	31272	160
26	Azufre elemental	47070	42363	37404	160
27	BPADA	50460	41646	37415	160
28	Tetraestearato de pentaeritrito	51153	45445	31942	160
29	Nilón 6-6	48004	39959	37072	160
30	PBT 195 molido fino	50383	42491	34054	160
31	Seenox 412-S	51028	42013	36115	160
32	D9000 Siltem Finos	50534	42806	37697	160
33	Bondfast E (polietilén-coglicidil-metacrilato)	51294	45368	37219	160
34	Bismaleimida	50440	43813	36860	160
35	Irgafos 12	47619	44286	38954	160
36	Irganox 1098	48515	44772	33870	160
37	Irganox 1035	50680	42852	33520	160
38	Joncryl ADR	50891	40876	28267	160
39	Epocros RPS-1005	50184	41739	35008	160
40	Anhídrido succínico	50332	44197	36289	160
41	Fenilmaleimida	49359	44273	37364	160
42	Nauguard 445	50430	45316	40595	160
43	Dianhídrido tetracarboxílico benceno	50853	44618	36149	160

Ejemplo alternativo	Estabilizador	Días a 230°C			
		0	6	13	ITR*
45	Irganox 1010	50649	40649	31722	160
46	Irganox 1330	50737	40260	30861	160
47	Ácido cítrico	50349	43539	35985	160
48	Anhídrido maleico	49951	42610	32493	160
49	Carbonato sódico	47784	47223	39949	160
50	Irgafos 168	51074	44003	38923	160
51	Fosfato trisódico	46474	45228	38362	160
	resina inicial	49944	46083	39342	160

5 Se observó cierta mejora del comportamiento de envejecimiento por calor de la resina al utilizar Irgafos 12, Naugard 445 y sulfuro de polifenileno. Las bases inorgánicas de carbonato sódico y fosfato trisódico también mostraron una mejora, aunque los pellets eran turbios u opacos, impidiendo su utilización como estabilizador térmico. Un estabilizador térmico no puede afectar a la turbidez, opacidad o color de la resina. Los estabilizadores más favorables de estos Ejemplos, 16 a 51, se estudiaron adicionalmente.

Ejemplos alternativos 52 a 94

10 Los estabilizadores y combinaciones de estabilizadores presentados en las Tablas 14 y 15 se combinaron en la resina de fórmula (III), que contenía 350 ppm de grupos terminales hidroxilo, tal como se ha indicado anteriormente en los ejemplos alternativos 1 a 15, en las cantidades indicadas. Las cantidades se expresan en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

15

Tabla 14

Ejemplo alternativo	CAS	NOMBRE	CANTIDAD
52		PPS Ryton S4	0.30%
53		PPS Cerámico	0.30%
54		PPS F7100 site	0.50%
55		PPS F7100 site	0.30%
56		PPS F7100 site	0.10%
57		Irgafos 12	0.50%
58		Irgafos 12	0.30%
59		Irgafos 12	0.10%
60	10081-67-1	Naugard 445	0.30%
61	71878-19-8	Chimassorb 944LD	0.30%
62		Tinuvin 622 LD	0.30%
63		UVINUL 5050H (F2305)	0.30%
64		Na ₂ CO ₃	0.01%
65		K ₂ CO ₃	0.01%
66	10101-89-0	Fosfato trisódico	0.50%
67	10101-89-0	Fosfato trisódico	0.10%
68	10101-89-0	Fosfato trisódico	0.01%
69		CYASORB UV 3638 (F6525)	0.30%
70		Irgafos 168 (F542)	0.30%
71		Ultranox 626	0.30%
72		Seenox 412-S	0.30%
73		Irganox 1024	0.30%
74		Naugard XL-1	0.30%
75	4297-95-4	Fenil-fosfenato sódico	0.05%
76	13598-37-3	Fosfato de monocinc	0.30%
77		Diaminodifenilsulfona	0.30%
78		Bromuro de cobre	0.01%
79		CuAc (50 ppm) + KI (1.500 ppm)	0.155%
80		Chimassorb 2020	0.30%
81		4-(Trifluorometil)benzamida	0.30%
82		3-(Trifluorometil)fenil-tiourea	0.30%
83		Vanox PML	0.30%
84		Vanox MBM mpd bis-maleimida	0.30%
85		Agerate Stalite S	0.30%
86		Vanox 12	0.30%

Tabla 15

Ejemplo alternativo	NOMBRE	CANTIDAD	NOMBRE	CANTIDAD
87	PPS F7100 site	0.30%	Irgafos 12	0.30%
88	PPS F7100 site	0.30%	Naugard 445	0.30%
89	PPS F7100 site	0.30%	Na ₃ PO ₄	0.10%
90	Irgafos 12	0.30%	Naugard 445	0.30%
91	Irgafos 12	0.30%	Na ₃ PO ₄	0.10%
92	Naugard 445	0.30%	Na ₃ PO ₄	0.10%
93	Seenox 412-S	0.30%	Irgafos 12	0.30%
94	Seenox 412-S	0.30%	Irganox 1024	0.30%

Tabla 16

5

Ejemplo alternativo	Estabilizador	Días a 230°C		
		0	6	13
52	PPS Ryton S4	49741	47556	42753
53	PPS Cerámico	49767	46369	41847
54	PPS F7100 site	49784	47093	43241
55	PPS F7100 site	49987	47006	42535
56	PPS F7100 site	49799	46648	41663
57	Irgafos 12	47857	45759	42447
58	Irgafos 12	48064	46065	42307
59	Irgafos 12	48953	46008	41927
60	Naugard 445	49720	46311	42409
61	Chimassorb 944LD	48566	45162	40278
	CDU	49887	45441	40624
62	Tinuvin 622 LD	47954	44583	40369
63	UVINUL 5050H (F2305)	48875	44244	40391
64	Na ₂ CO ₃	49590	45235	40389
65	K ₂ CO ₃	46243	43163	38530
66	Fosfato trisódico	47260	46346	42069
67	Fosfato trisódico	46629	44367	39573
68	Fosfato trisódico	49397	44970	
69	CYASORB UV 3638 (F6525)	49719	46306	41442
70	Irgafos 168 (F542)	49527	45750	41963
71	Ultranox 626	48777	46503	42588
72	Seenox 412-S	49697	43705	38841
73	Irganox 1024	49231	44047	39550
74	Naugard XL-1	49619	43609	38554
75	Fenil-fosfenato sódico	46435	45204	41217
76	Fosfato de monocinc	49389	46507	41312
77	Diaminodifenilsulfona	49066	46793	42456
78	Bromuro de cobre	49868	44251	39206
79	CuAc (50 ppm) + KI (1.500 ppm)	49396	43245	37107
	NDU	53196	51179	47921
80	Chimassorb 2020	48974	44590	40555
81	4-(Trifluorometiltio)benzamida	49362	47168	42859
82	3-(Trifluorometil)fenil-tiourea	49499	47319	42124
83	Vanox PML	48836	46787	41871
84	Vanox MBM mpd bis-maleimida	49685	46365	41908
85	Agerate Stalite S	49650	46694	42715
86	Vanox 12	49862	46428	42762
87	PPS F7100 site/Irgafos 12	48360	46900	43098
88	PPS F7100 site/Naugard 445	49586	46170	42483
89	PPS F7100 site/Na ₃ PO ₄	46784	46045	40461
90	Irgafos 12/Naugard 445	48054	45558	41929
91	Irgafos 12/Na ₃ PO ₄	48694	44720	40035
92	Naugard 445/Na ₃ PO ₄	47116	45516	41573
93	Seenox 412-S/Irgafos 12	48067	42910	38158
94	Seenox 412-S/Irganox 1024	49602	43149	36982

A partir de la exploración anteriormente indicada, además de las evaluaciones basadas en los cambios de depresión

del punto de transición vítrea, índice de polidispersividad, color de resina, estabilidad térmica del color de resina, la presencia de turbidez u opacidad, olores con la formación del compuesto, separación de fases, problemas de moldeo y otros factores, se concluyó que Irgafos 12, Naugard 445 y Ultranox 626 proporcionaban la mejora óptima del comportamiento de envejecimiento por calor globalmente y de esta manera fueron seleccionados como formulaciones para los ensayos de ITR. Desafortunadamente, los estabilizadores seleccionados no funcionaron tal como se muestra en los Ejemplos alternativos 95 a 100, expuestos con mayor detalle a continuación.

Ejemplos alternativos 95 a 100

La resina de fórmula (III), que contiene 350 ppm de grupos terminales hidroxilo se combinó con Irgafos 12, Naugard 445 y Ultranox 626, tal como se ha indicado anteriormente para los Ejemplos alternativos 1 a 15, en las cantidades mostradas en la Tabla 17. Los pellets combinados, conjuntamente con materiales de control, seguidamente fueron sometidos a ensayo por Underwriters Laboratories ensayo de ITR UL746B. Tras ensayos exhaustivos, incluyendo el examen de las condiciones de extrusión, no se observó mejora de los valores de ITR de las composiciones que contenían estabilizadores en comparación con la polieterimida base (con un contenido e grupos terminales hidroxilo de 350 ppm) sin estabilizadores. Todos los materiales presentados en la Tabla 17 presentaban un ITR de 160°C o inferior. El enfoque de estabilizador para incrementar el ITR de una resina de fórmula (III) con >100 ppm de grupos terminales hidroxilo fue abandonado.

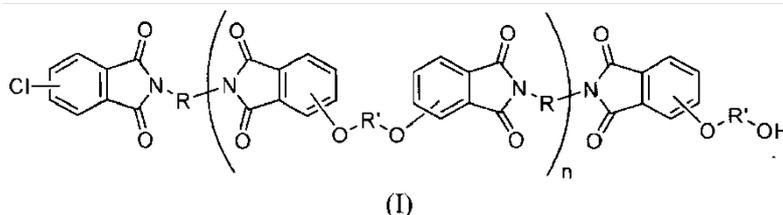
Tabla 17

Ejemplo	Resina	Contenido de OH de la resina (ppm)	Estabilizador (% en peso con respecto al peso de resina)
95	Fórmula III	350	Naugard 445 (al 0,3% en peso)
96	Fórmula III	350	Naugard 445 (al 0,3%)/Irgafos 12 (al 0,1% en peso)
97	Fórmula III	350	Irgafos 12 (al 0,1% en peso)
98	Fórmula III	350	Irgafos 12 (al 0,2% en peso)
99	Fórmula III	350	Ultranox 626 (al 0,3% en peso)

Aunque la presente invención ha sido descrita en detalle haciendo referencia a determinadas versiones preferidas de la misma, resultan posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas no deben considerarse limitados a la descripción de las versiones contenidas en las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Polietierimida que comprende una unidad estructural de fórmula (I):



5 en la que R y R' pueden ser un grupo alquilo C₂ a C₂₀ lineal o cíclico o un grupo arilo C₆ a C₃₀ sustituido o no sustituido, n presenta un valor de 1 a 40,

10 en la que la polietierimida presenta un contenido de OH que es superior a 0 e inferior o igual a 100 partes por millón en peso (ppm);

15 en la que la polietierimida presenta un índice térmico relativo que es superior o igual a 170°C, determinado con el protocolo UL746B de Underwriters Laboratory; y

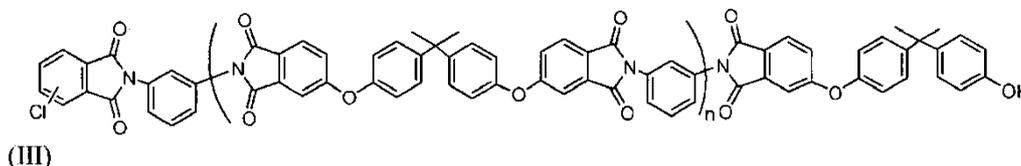
en la que la polietierimida presenta un contenido de cloro que es superior a 0 ppm.

2. Polímero según la reivindicación 1, en el que el contenido de cloro es superior a 0 e inferior o igual a 4.000 ppm.

20 3. Polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que la polietierimida presenta una clasificación de retardante de llama de V0 a 1,5 mm.

25 4. Polímero según la reivindicación 3, en el que la polietierimida presenta una clasificación de retardante de llama de V0 a 0,8 mm.

5. Polietierimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que presenta la unidad estructural de fórmula (III):



30 en la que n es un número entero con un valor de 1 a 40.

6. Composición que comprende la polietierimida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un polímero adicional.

35 7. Procedimiento para preparar la polietierimida según la reivindicación 1, que comprende poner en contacto, en o-diclorobenceno o anisol como diluyente, cantidades sustancialmente equimolares de una sal disódica de un compuesto dihidroxi de fórmula HO-R'-OH, y una suspensión de una bisimida, en presencia de un catalizador de transferencia de fases, polimerizando así la bisimida y la sal disódica;

40 en el que la bisimida y la sal disódica se polimerizan en presencia de una base seleccionada de entre el grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, hidruros de alquilo, hidróxidos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino y combinaciones de los mismos;

45 en el que dicha suspensión de bisimida comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende una diamina de fórmula H₂N-R-NH₂, anhídrido cloroftálico; y o-diclorobenceno o anisol; y un catalizador de imidización opcional, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a 5% en peso;

50 en el que la base se añade en una cantidad superior a 0 e inferior o igual a 2 por ciento en peso, basado en el peso del polímero.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la bisimida se prepara haciendo reaccionar anhídrido cloroftálico y una cantidad en exceso de diamina o una cantidad estequiométrica de diamina.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el procedimiento comprende además añadir un agente de

terminación y grupos amina de terminación.

- 5 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la sal disódica presenta un exceso de hidróxido sódico y es rica en sustancia cáustica.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la base es K_3PO_4 y el K_3PO_4 se añade en una solución acuosa y el K_3PO_4 se seca con sal disódica de bisfenol A o 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno antes de la adición a la suspensión.
- 10 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la base es K_3PO_4 y el K_3PO_4 se añade como sólido y presenta un tamaño de partícula superior a 0 e inferior o igual a 400 micrómetros.
13. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el hidróxido de metal alcalino es el hidróxido sódico.
- 15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que la sal disódica es una sal disódica de bisfenol A, la suspensión de bisimida es una suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno y el catalizador de transferencia de fases es cloruro de hexaalquilguanidinio, en el que dicha suspensión de 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende m-fenilendiamina; anhídrido 4-cloroftálico; y o-diclorobenceno o anisol; y un catalizador de imidización opcional, presentando dicha mezcla un contenido de sólidos superior o igual a 5% en peso.
- 20 15. Artículo que comprende el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

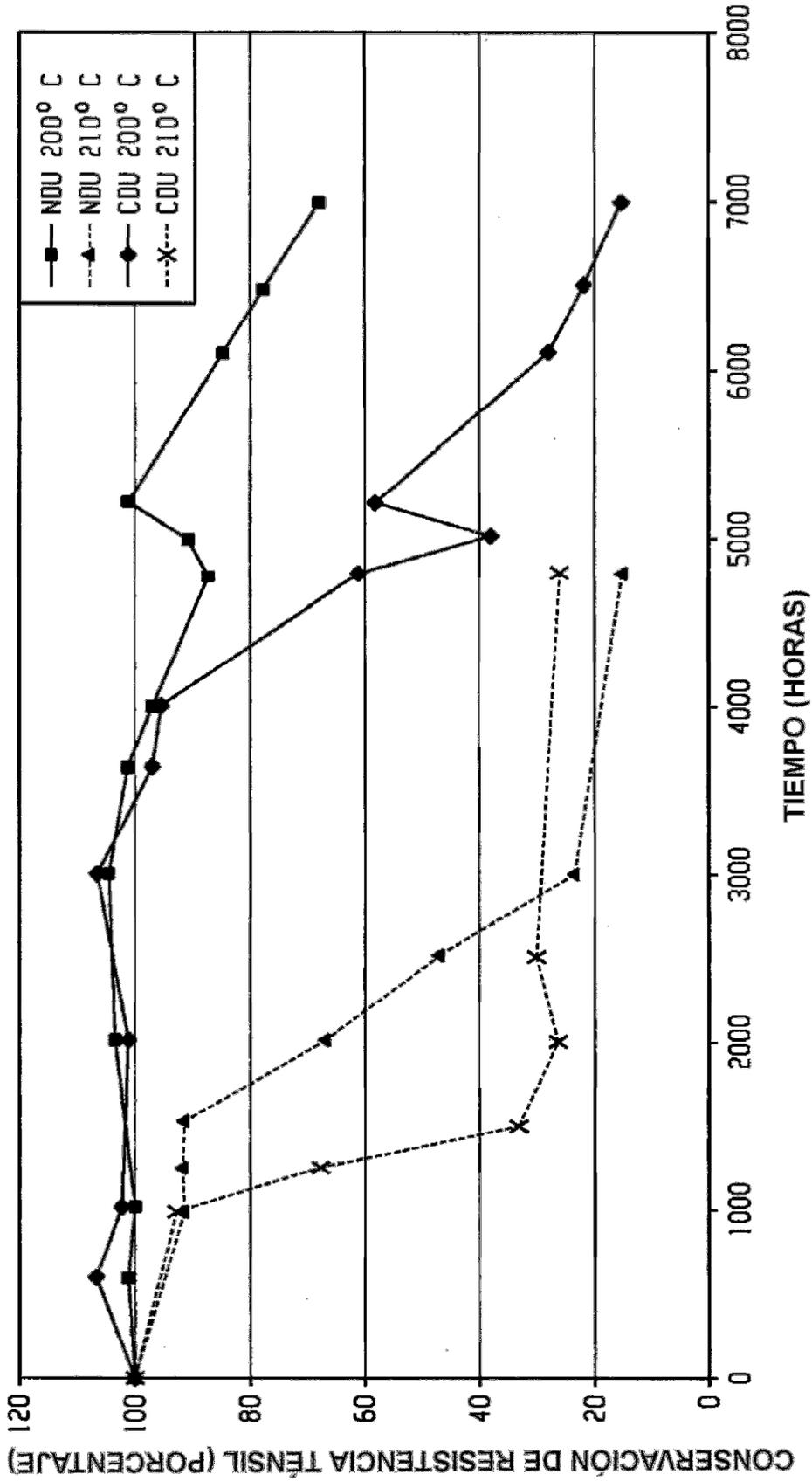


Fig. 1

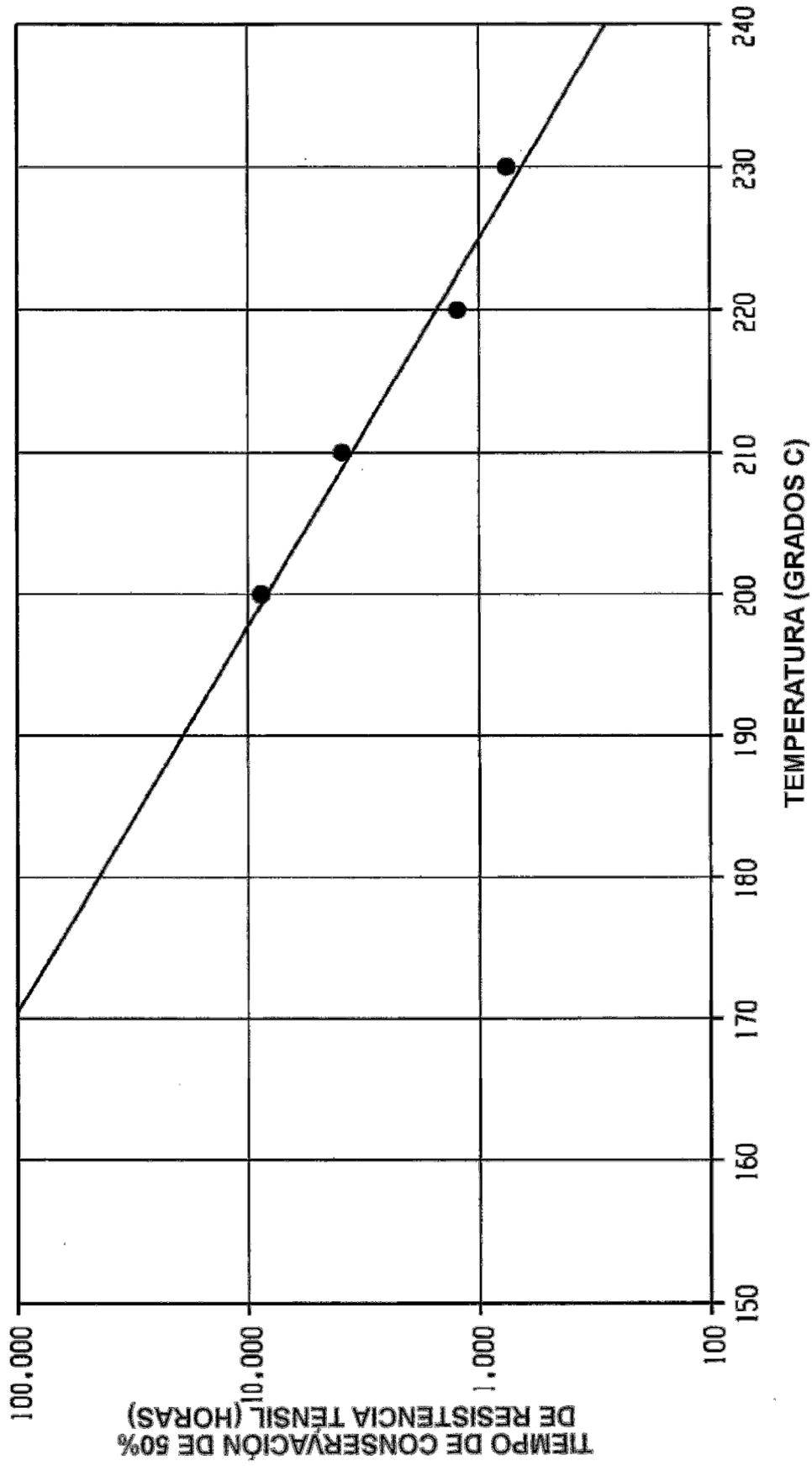


Fig. 2

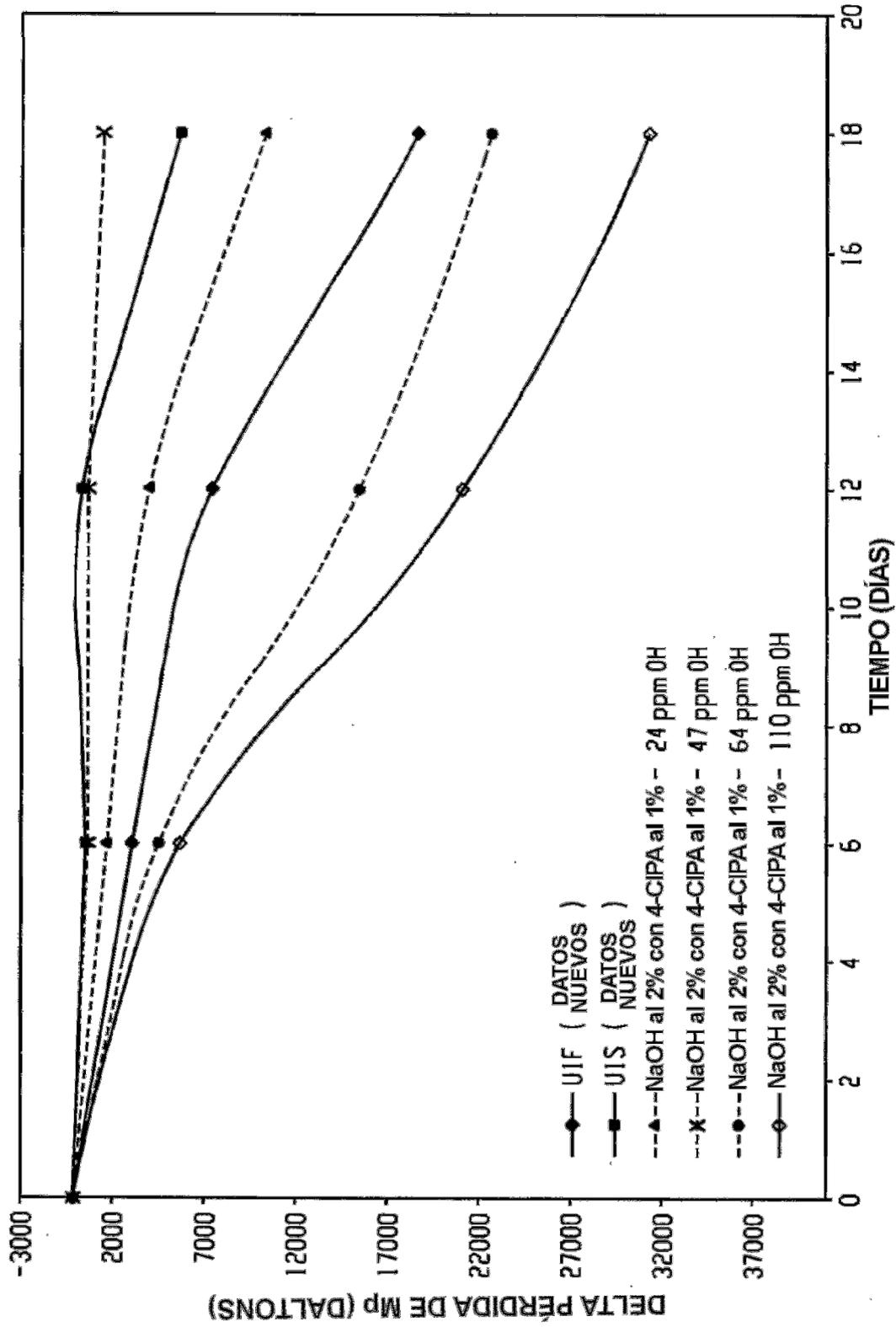


Fig. 3