

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 149**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013** **E 13746160 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015** **EP 2738199**

54 Título: **Resina de poliimida termoplástica cristalina**

30 Prioridad:

08.02.2012 JP 2012025176

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2015

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

SATO, YUUKI y
MITADERA, JUN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 549 149 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

Resina de poliimida termoplástica cristalina

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a una nueva resina de poliimida termoplástica cristalina.

Técnica anterior

Una resina de poliimida es un plástico modificado útil que tiene una alta estabilidad térmica, alta resistencia y alta resistencia a los disolventes debido a la rigidez, la estabilización de la resonancia y el enlace químico firme de la cadena molecular de la misma, y está se está aplicando a una amplia gama de campos. Una poliimida que tiene cristalinidad se potencia adicionalmente con respecto a la resistencia al calor, la fuerza y la resistencia química de la misma y, por lo tanto, cabe esperar para aplicaciones como alternativas de metales o similares.

Los principales factores para la excelente estabilidad térmica de una poliimida incluyen la temperatura de transición vítrea elevada y el punto de fusión elevado del mismo en consideración de la resistencia al calor a largo plazo, las propiedades de la misma tienen una fuerte correlación con la temperatura de transición vítrea. Un material expuesto a una temperatura elevada durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo, el entorno de un motor de automóvil y un empaquetado de un reactor de alta temperatura, necesariamente se debe impedir que se deteriore lo que respecta a la resistencia mecánica a una temperatura de retención de los mismos. En consecuencia, los plásticos de superingeniería, incluyendo una poliimida, se utilizan a menudo en los casos en los que se aplica una alta temperatura superior a 200 °C. Una resina que tiene una temperatura de transición vítrea baja, tal como nylon, es inferior en cuanto a la resistencia al calor a largo plazo a los plásticos de superingeniería (véase NPL 1). La temperatura de transición vítrea se encuentra en un intervalo de temperatura en el que una resistencia mecánica se reduce en gran medida tanto en una resina amorfa como en una resina cristalina, y más allá de esa temperatura, incluso una resina cristalina que se refuerza con una carga o similar puede no evitar el deterioro de la resistencia mecánica. Tomando como ejemplo polieterecetona, que es una resina altamente cristalina con un grado de cristalización de aproximadamente 30 %, la resina que se refuerza con una carga o similar tiene una temperatura de deflexión bajo carga que es aproximadamente inmediatamente inferior al punto de fusión, pero la resistencia de la misma se reduce en gran medida en torno a 153 °C, la temperatura de transición vítrea.

Una poliimida tiene una temperatura de transición vítrea alta, pero en general no tiene un punto de fusión que aparezca en un intervalo de temperatura inferior a la temperatura de descomposición. Vespel (marca comercial registrada), una resina altamente resistente al calor, se moldea a una alta temperatura y una presión alta durante un periodo de tiempo prolongado y las condiciones similares, ya que no tiene punto de fusión por debajo de la temperatura de descomposición y, por lo tanto, es necesariamente cara debido a la dificultad en el proceso de moldeo de la misma (véase PTL 1).

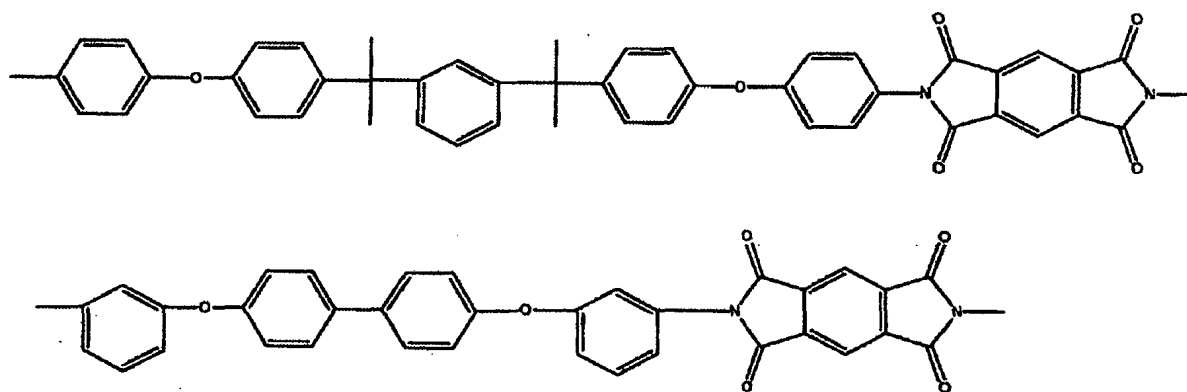
Para mejorar la capacidad de moldeo, es necesario impartir termoplasticidad (es decir, un punto de fusión en una resina cristalina) a una poliimida a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición. Una poliimida termoplástica puede someterse a moldeo por inyección y moldeo por extrusión, tiene buena propiedad de manipulación, tiene reciclabilidad, y, por lo tanto, puede ser un material que es considerablemente más útil en la producción a escala industrial. Como se ha descrito anteriormente, sin embargo, una poliimida generalmente no tiene punto de fusión por debajo de la temperatura de descomposición, y se puede decir que una poliimida termoplástica cristalina, que se puede someter a moldeo por inyección y moldeo por extrusión, es una resina escasa en el mercado.

Una poliimida termoplástica cristalina disponible comercialmente que se puede someter a moldeo por inyección o a moldeo por extrusión incluye Aurum (marca registrada) (Mitsui Chemicals, Inc.) (véase PTL 2). El material es una poliimida aromática totalmente rígida pero logra tener un punto de fusión, que es generalmente difícil de ser observado, a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición mediante la introducción de enlaces éter flexibles plurales y estructuras meta en la estructura. El material tiene un gran número de estructuras flexibles, pero tiene un punto de fusión alto (388 °C), que es peculiar para una poliimida y, en particular, se requiere una temperatura más alta superior a 400 °C para el moldeo del material (véase NPL 2) Además, la velocidad de cristalización del mismo es mucho menor que un ciclo de moldeo por inyección ordinario, y se puede decir que hay dificultades en las restricciones sobre equipos y propiedad de manipulación.

Para mejorar la capacidad de moldeo, ha habido algunos intentos de disminución de un punto de fusión de una poliimida, pero en la práctica, la disminución del punto de fusión también disminuye la temperatura de transición vítrea, extinguiendo de ese modo la temperatura de transición vítrea elevada, que es peculiar a una poliimida. Hay una norma empírica de que el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea tienen una cierta distancia (en general, a menudo hay una relación aproximada, (temperatura de transición vítrea)/(punto de fusión) = 2/3 en términos de temperatura absoluta), y, por lo que, la disminución del punto de fusión para mejorar la moldeabilidad en general también disminuye la temperatura de transición vítrea, que es uno de los factores básicos de la resistencia al

calor.

Se ha notificado, para una poliimida completamente aromática, una poliimida que tiene un punto de fusión y una temperatura de transición vítrea que están muy cercanas una a la otra, lo que rompe la relación antes mencionada (en el presente documento, una poliimida que tiene al mismo tiempo un punto de fusión 360 °C o menor y una temperatura de transición vítrea de 200 °C o más se conoce como una poliimida que tiene un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea elevada. Por ejemplo, Vladimir, et al. han informado de que una poliimida que tiene una estructura particular tiene valores de la propiedad muy cercanos, es decir, un punto de fusión de 320 °C y una temperatura de transición vítrea de 204 °C (véase NPL 3). Sin embargo, la poliimida muestra cristalinidad reproducible solo en la condición especial, es decir, en presencia de nanotubos de carbono mezclados con ella, y, por lo tanto, es difícil de reconocer la poliimida como una resina cristalina. Mitsui Chemicals, Inc. ha informado de que una poliimida copolímero que tiene dos tipos de estructuras de la unidad de repetición mostrada por la siguiente fórmula (a) tiene valores de las propiedades más cercanos, es decir, un punto de fusión de 281 °C y una temperatura de transición vítrea de 229 °C, mientras que los valores varían en función de la composición (véase PTL 3).



(a)

Sin embargo, intentar impartir un punto de fusión por debajo de la temperatura de descomposición a una poliimida totalmente aromática requiere el uso de monómeros altamente especiales que tienen una baja versatilidad y dificultad en la síntesis. Los métodos de síntesis de los monómeros en PTL 3 tienen como resultado la necesidad de muchas etapas del proceso, períodos prolongados de tiempo y materias primas especiales (véase PTL 4). Es necesariamente difícil disminuir el punto de fusión en el caso en el que una estructura aromática rígida se incorpora tanto en el componente ácido como el componente de diamina de la poliimida, que tiene originalmente una estructura rígida, y como resultado, hay menos posibilidad de una producción en masa práctica en el mercado. En cuanto a un hecho, solo Aurum (marca registrada) mencionado anteriormente se conoce como una poliimida termoplástica cristalina totalmente aromática en el gran mercado superior a varias decenas de toneladas.

Por otra parte, ha habido muchos casos en los que se obtiene una poliimida cristalina a partir de monómeros que tienen alta versatilidad, es decir, que pueden sintetizarse fácilmente, o estar disponibles, que se confirma en un sistema de poliimida semiaromática usando una diamina alifática (en el presente documento, la poliimida semiaromática se define como una poliimida obtenida a partir de un compuesto de ácido tetracarboxílico aromático y un compuesto de diamina alifática).

En particular, en la síntesis de una poliimida semiaromática con una diamina alifática de cadena lineal y un compuesto de ácido tetracarboxílico aromático, el resto de diamina alifática de cadena lineal forma un segmento blando, mientras que el resto de ácido tetracarboxílico aromático forma un segmento duro, que puede resultar en una cristalinidad alta en algunos casos (véase PTL 3). Para disminuir el punto de fusión para mejorar la moldeabilidad en este sistema, es necesario extender la longitud de cadena de la fracción de segmento blando, es decir, el resto alifático de cadena. En general, hay una tendencia a que el punto de fusión disminuya de forma inversamente proporcional a la longitud de la cadena (véase NPL 4).

En el sistema de poliimida semiaromática, sin embargo, la temperatura de transición vítrea se reduce en gran medida junto con la disminución del punto de fusión de acuerdo con la regla general antes citada, extinguendo de esta manera la alta temperatura de transición vítrea, que es peculiar de la poliimida. Considerando la estructura química, el fenómeno puede deberse a un hecho tal que la introducción de la estructura flexible aumenta el grado de libertad de movimiento de la cadena molecular y activa el movimiento térmico de las moléculas. En consecuencia, la poliimida semiaromática usando una diamina alifática que tiene una propiedad térmica práctica es difícil de distinguir de las demás resinas incluyendo los nylon y los ésteres, y, por lo tanto, tiene una baja capacidad competitiva en el mercado.

[Lista de citas]

[Literatura de Patentes]

- 5 [PTL 1] JP-A-2005-28524
 [PTL 2] JP-A-62-236858
 [PTL 3] JP-A-6-157751
 [PTL 4] Patente japonesa nº 2.530.919

10 [Literatura distinta de patentes]

- [NPL 1] Plastics, 52, p. 95, 2001
 [NPL 2] AURUM, Información técnica, G-06
 [NPL 3] Jour. Polym. Sci.: Parte A: Polym. Chem., 701, 34, 1996
 15 [NPL 4] Macromol Rapid Commun., 885, 26, 2005

Sumario de la invención

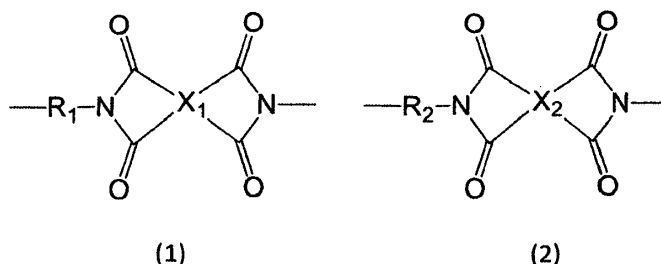
Problema de la técnica

- 20 Un objeto de la presente invención es proporcionar una resina de copoliimida termoplástica cristalina que resuelve los problemas asociados con la técnica relacionada.

Solución al problema

- 25 Como resultado de las investigaciones más serias sobre resinas de poliimida termoplásticas por los presentes inventores, se ha encontrado que una resina de poliimida termoplástica que contiene tipos plurales particulares de tipos de unidades estructurales de poliimida combinadas en una proporción particular, tiene una capacidad peculiar, es decir, un bajo punto de fusión de 360 °C o menos y una temperatura de transición vítrea elevada de 200 °C o superior y, por tanto, se ha completado la presente invención.

- 30 Por consiguiente, la presente invención proporciona una resina de poliimida termoplástica que contiene una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (1) y una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (2), una relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) es de 40 a 70 % en moles:



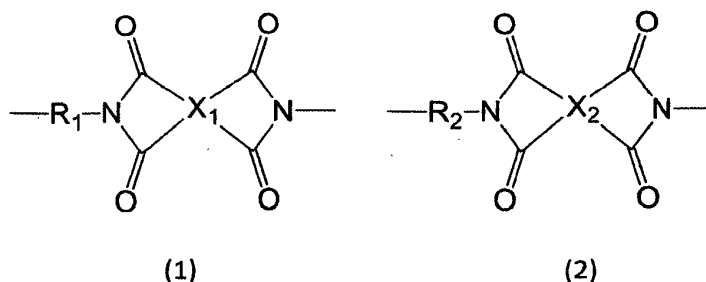
- 40 en las que R₁ representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico; R₂ representa un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X₁ y X₂ representan cada uno independientemente un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático.

45 Efectos ventajosos de la invención

- De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una poliimida termoplástica cristalina que tiene al mismo tiempo un bajo punto de fusión de 360 °C o menos y una temperatura de transición vítrea elevada de 200 °C o menor.

50 Descripción de las realizaciones

- La resina de poliimida termoplástica de la presente invención contiene una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (1) y una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (2), y la relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) es de 40 a 70 % en moles:



en las que R_1 representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico; R_2 representa un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X_1 y X_2 representan cada uno independientemente un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático.

La unidad estructural de repetición e fórmula (1) se describirá con detalle a continuación.

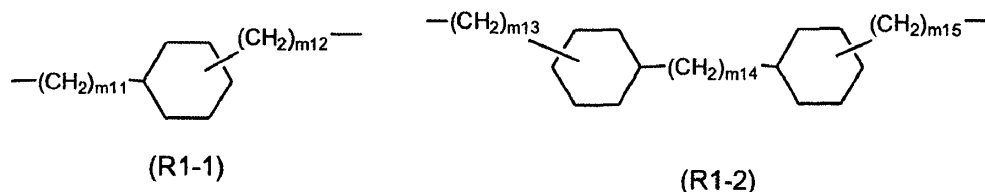
R_1 representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico. La estructura de hidrocarburo alicíclico en el presente documento significa un anillo derivado de un compuesto de hidrocarburo alicíclico, y el compuesto de hidrocarburo alicíclico puede ser saturado o insaturado y puede ser monocíclico o policíclico.

Los ejemplos de la estructura de hidrocarburo alicíclico incluyen un anillo de cicloalcano, tal como un anillo de ciclohexano, un anillo de cicloalqueno, tales como ciclohexeno, un anillo de bicicloalcano, tal como un anillo de norbornano y un anillo de bicicloalqueno, tales como norborneno, pero la estructura de hidrocarburo alicíclico no está limitada a estos. Entre estos, se prefiere un anillo de cicloalcano, es más preferido un anillo de cicloalcano que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, y se prefiere todavía más un anillo de ciclohexano.

R_1 tiene de 6 a 22 átomos de carbono y, preferentemente, de 8 a 17 átomos de carbono.

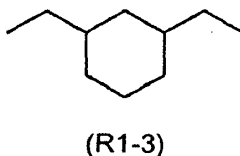
R_1 contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico, y preferentemente de 1 a 3 estructuras de hidrocarburo alicíclico.

R_1 es preferentemente un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (R1-1) o (R1-2):



en las que m_{11} y m_{12} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2, y preferentemente 0 o 1; y m_{13} a m_{15} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2, y preferentemente 0 o 1.

R_1 es particularmente preferentemente un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (R1-3):



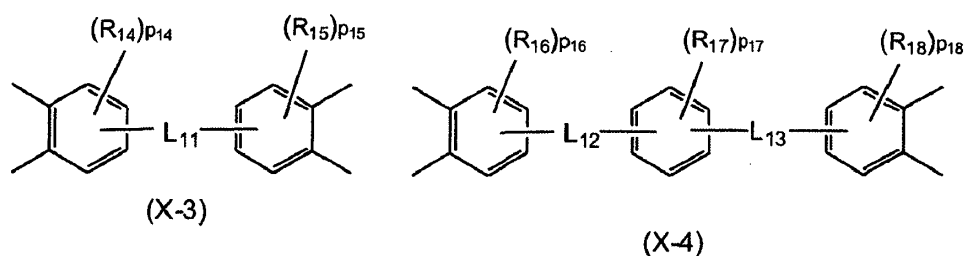
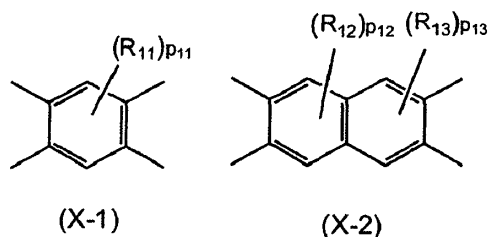
En el grupo divalente representado por la fórmula (R1-3), la conformación de los dos grupos metileno con respecto al anillo de ciclohexano puede ser cis o trans, y la relación de cis y trans puede ser un valor arbitrario.

X_1 es un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático. El anillo aromático puede ser un anillo monocíclico o un anillo condensado, y sus ejemplos de los mismos incluyen un anillo benceno, un anillo naftaleno, un anillo antraceno y un anillo tetraceno, pero el anillo aromático no está limitado a los mismos. Entre estos, se prefieren un anillo benceno y un anillo naftaleno, y un anillo de benceno es más preferido.

X_1 tiene de 6 a 22 átomos de carbono y, preferentemente, tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

X₁ contiene al menos un anillo aromático y contiene preferentemente de 1 a 3 anillos aromáticos.

X₁ es preferentemente un grupo tetravalente representado por una de las siguientes fórmulas (X-1) a (X-4):

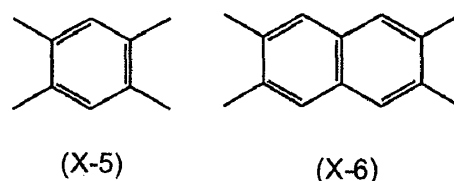


en las que de R₁₁ a R₁₈ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; p₁₁ a p₁₃ representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2, y preferentemente 0; p₁₄, p₁₅, p₁₆ y p₁₈ representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3, y preferentemente 0; p₁₇ representa un número entero de 0 a 4, y preferentemente 0; y L₁₁ a L₁₃ representan cada uno independientemente un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo carbonilo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

X₁ es un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático y, por lo tanto, R₁₂, R₁₃, p₁₂ y p₁₃ en la fórmula (X-2) se seleccionan de una manera tal que el grupo tetravalente representado por la fórmula (X-2) tiene de 6 a 22 átomos de carbono.

Del mismo modo, L₁₁, R₁₄, R₁₅, p₁₄ y p₁₅ en la fórmula (X-3) se seleccionan de una manera tal que el grupo tetravalente representado por la fórmula (X-3) tiene de 6 a 22 átomos de carbono, y L₁₂, L₁₃, R₁₆, R₁₇, R₁₈, p₁₆, p₁₇ y p₁₈ en la fórmula (X-4) se seleccionan de una manera tal que el grupo tetravalente representado por la fórmula (X-4) tiene de 6 a 22 átomos de carbono.

X₁ es particularmente preferentemente un grupo tetravalente representado por la siguiente fórmula (X-5) o (X-6):



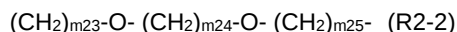
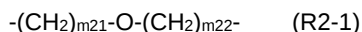
La unidad estructural de repetición e fórmula (2) se describirá con detalle a continuación.

R₂ representa un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono. El grupo alifático de la cadena en el presente documento significa un grupo derivado de un compuesto alifático de cadena, y el compuesto alifático de cadena puede ser saturado o insaturado, puede estar en la forma de una cadena lineal o una cadena ramificada, y puede contener un heteroátomo, tal como un átomo de oxígeno.

R₂ es preferentemente un grupo alquileo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente un grupo alquileo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. El grupo alquileo puede ser un grupo alquileo de cadena lineal o un grupo alquileo ramificado, y es preferentemente un grupo alquileo de cadena lineal.

R₂ es particularmente preferentemente un grupo hexametileno.

Otra realización preferida de R₂ es un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono que contienen un grupo éter. Ejemplos preferidos del grupo incluyen un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (R2-1) o (R2-2):



- 5 en las que m_{21} y m_{22} representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 11, y preferentemente 2 a 6; y m_{23} a m_{25} representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10, y preferentemente de 2 a 4.

10 R_2 es un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono y, por tanto, m_{21} y m_{22} en la fórmula (R2-1) se seleccionan de tal manera que el grupo divalente representado por la fórmula (R2-1) tiene de 5 a 12 átomos de carbono, es decir, $m_{21} + m_{22}$ es de 5 a 12.

Del mismo modo, de m_{23} a m_{25} en la fórmula (R2-2) se seleccionan de tal manera que el grupo divalente representado por la fórmula (R2-2) tiene de 5 a 12 átomos de carbono, es decir, $m_{23} + m_{24} + m_{25}$ es de 5 a 12.

- 15 X_2 se define de manera similar a X_1 en la fórmula (1), y las realizaciones preferidas de la misma también son las mismas.

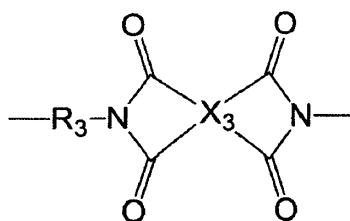
20 La relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) es de 40 a 70 % en moles. En el caso en el que la relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) esté en el intervalo descrito anteriormente, la resina de poliimida termoplástica tiene una velocidad de cristalización grande con un semitiempo de cristalización de 60 segundos o menos, y, por lo tanto, la resina de poliimida termoplástica de la presente invención puede cristalizar suficientemente en un ciclo de moldeo por inyección ordinario (60 segundos o menos). La relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) con respecto al total de la

25 unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) es, preferentemente, de 40 a 60 % en moles.

30 La relación de contenido del total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) con respecto a las unidades de repetición totales que constituyen la resina de poliimida termoplástica de la presente invención es, preferentemente, de 50 a 100 % en moles, y, más preferentemente, de 70 a 100 % en moles.

35 La resina de poliimida termoplástica de la presente invención puede contener además una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (3), y en este caso, la relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (3) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) y la unidad estructural de repetición de fórmula (2) es 25 % en moles o menor. El límite inferior de la misma no está particularmente limitado, pero tiene que superar el 0 % en moles.

40 La relación de contenido es preferentemente 5 % en moles o más, y más preferentemente 10 % en moles o más, en consideración de la potenciación de la resistencia al calor, y es preferentemente, 20 % en moles o menos, y más preferentemente 15 % en moles o menos, teniendo en cuenta el mantenimiento de la cristalinidad.



(3)

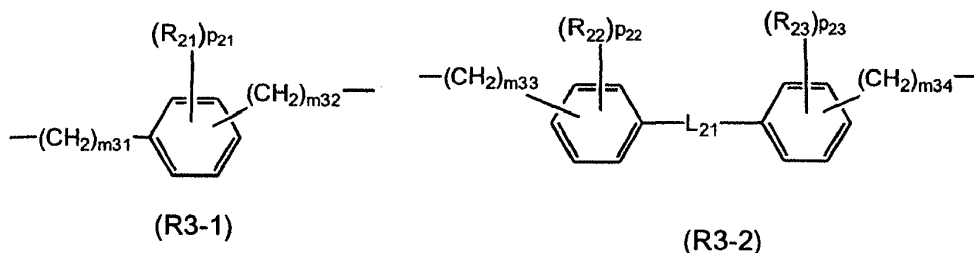
- 45 en la que R_3 representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático; y X_3 representa un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contienen al menos un anillo aromático.

50 R_3 es un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático. El anillo aromático puede ser un anillo monocíclico o un anillo condensado, y sus ejemplos de los mismos incluyen un anillo benceno, un anillo naftaleno, un anillo antraceno y un anillo tetraceno, pero el anillo aromático no está limitado a los mismos. Entre estos, se prefieren un anillo benceno y un anillo naftaleno, y un anillo de benceno es más preferido.

R_3 tiene de 6 a 22 átomos de carbono y, preferentemente, tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

55 R_3 contiene al menos un anillo aromático y contiene preferentemente de 1 a 3 anillos aromáticos.

R₃ es preferentemente un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (R3-1) o (R3-2):



en la que m₃₁ y m₃₂ representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2, y preferentemente 0 o 1; m₃₃ y m₃₄ representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2, y preferentemente 0 o 1; R₂₁, R₂₂ y R₂₃ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo alquinilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; p₂₁, p₂₂ y p₂₃ representan cada uno un número entero de 0 a 4, y preferentemente 0; y L₂₁ representa un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo carbonilo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

R₃ es un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático y, por lo tanto, m₃₁, m₃₂, R₂₁ y p₂₁ en la fórmula (R3-1) se seleccionan de una manera tal que el grupo divalente representado por la fórmula (R3-1) tiene de 6 a 22 átomos de carbono.

Del mismo modo, L₂₁, m₃₃, m₃₄, R₂₂, R₂₃, p₂₂ y p₂₃ en la fórmula (R3-2) se seleccionan de tal manera que el grupo divalente representado por la fórmula (R3-2) tiene de 6 a 22 átomos de carbono.

X₃ se define de manera similar a X₁ en la fórmula (1), y las realizaciones preferidas de la misma también son las mismas.

La relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (3) con respecto a las unidades de repetición totales que constituyen la resina de poliimida termoplástica de la presente invención es 25 % en moles o menor. El límite inferior de la misma no está particularmente limitado, pero tiene que superar el 0 % en moles.

La relación de contenido es preferentemente 5 % en moles o más, y más preferentemente 10 % en moles o más, en consideración de la potenciación de la resistencia al calor, y es preferentemente, 20 % en moles o menos, y más preferentemente 15 % en moles o menos, teniendo en cuenta el mantenimiento de la cristalinidad.

La resina de poliimida termoplástica de la presente invención tiene preferentemente un punto de fusión de 360 °C o menor y una temperatura de transición vítrea de 200 °C o mayor.

La resina de poliimida termoplástica de la presente invención tiene preferentemente una cantidad exotérmica del pico exotérmico de cristalización de 5 mJ/mg o más, observándose el pico exotérmico de cristalización cuando la resina se funde y después se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min o más en un calorímetro diferencial de barrido.

resina de poliimida termoplástica de la presente invención se puede producir mediante la reacción de un componente de ácido tetracarboxílico y un componente de diamina. El componente de ácido tetracarboxílico contiene un ácido tetracarboxílico que contiene al menos un anillo aromático y/o un derivado del mismo, y el componente de diamina contiene una diamina que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico y una diamina alifática de cadena.

El ácido tetracarboxílico que contiene al menos un anillo aromático es preferentemente un compuesto que tiene cuatro grupos carboxilo que están unidos directamente al anillo aromático, y pueden contener un grupo alquilo en la estructura del mismo. El ácido tetracarboxílico preferentemente tiene de 6 a 26 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del ácido tetracarboxílico incluyen ácido piromelítico, ácido 2,3,5,6-toluenotetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico. Entre estos, se prefiere particularmente el ácido piromelítico.

Los ejemplos del derivado del ácido tetracarboxílico que contiene al menos un anillo aromático incluyen un anhídrido y un compuesto éster de alquilo de un ácido tetracarboxílico que contiene al menos un anillo aromático. El derivado del ácido tetracarboxílico preferentemente tiene de 6 a 38 átomos de carbono. Los ejemplos del anhídrido del ácido tetracarboxílico incluyen monoanhidro piromelítico, dianhidro piromelítico, dianhidro 2,3,5,6-toluenotetracarboxílico, dianhidro 3,3',4,4'-difenisulfonatetracarboxílico, dianhidro 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, dianhidro 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y dianhidro 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico. Los ejemplos del compuesto éster de alquilo del ácido tetracarboxílico incluyen piromelitato de dimetilo, piromelitato de dietilo, piromelitato de dipropilol, piromelitato de diisopropilo, 2,3,5,6 toluenotetracarboxilato de dimetilo, 3,3',4,4'-difenisulfonetetracarboxilato de dimetilo,

3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxilato de dimetilo, 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxilato de dimetilo y 1,4,5,8-naftalenotetracarboxilato de dimetilo. El grupo alquilo en el compuesto de éster de alquilo del ácido tetracarboxílico tiene, preferentemente, de 1 a 3 átomos de carbono.

- 5 El ácido tetracarboxílico que contiene al menos un anillo aromático y/o el derivado del mismo puede utilizarse como un compuesto único seleccionado de los compuestos mencionados anteriormente o puede usarse como una combinación de dos o más compuestos.

10 La diamina que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico tienen preferentemente, de 6 a 22 átomos de carbono, y los ejemplos preferidos de la misma incluyen 1,2-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,3-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 4,4'-metilenbis(2-metilciclohexilamina), diamina de carvona, diamina de limoneno, diamina de isoforona, diamina de norbornano, bis (aminometil)tríciclo[5.2.1.0^{2.6}] decano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexilmetano y 4,4'-diaminod ciclohexilpropano. Estos compuestos pueden usarse individualmente o pueden usarse como una combinación de dos o más compuestos seleccionados de los mismos. Entre ellos, se utiliza preferentemente 1,3-bis (aminometil) ciclohexano. Una diamina que contiene una estructura de hidrocarburo alicíclico tiene generalmente isómeros conformacionales, y la relación del isómero cis y el isómero trans no está particularmente limitada.

20 La diamina alifática de cadena puede estar en la forma de una cadena lineal o una cadena ramificada, y tiene preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono. El resto lineal que tiene de 5 a 12 átomos de carbono puede contener un enlace éter en el curso del mismo. Ejemplos preferidos de la diamina alifática de cadena incluyen 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,7-heptametilendiamina, 1,8-octametilendiamina, 1,9-nonametilendiamina, 1,10-decametilendiamina, 1,11-undecametilendiamina, 1,12-dodecametilendiamina y 2,2'-(etilendiox) bis (etilenamina).

30 La diamina alifática de cadena puede usarse como un compuesto único o como una mezcla de múltiples tipos de los mismos dentro de la gama de la presente invención sin ningún problema particular. Entre estos, se utiliza preferentemente una diamina alifática de cadena que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y 1,6-hexametilendiamina se utiliza de forma especialmente preferente.

35 En la producción de la resina de poliimida termoplástica de la presente invención, la relación molar de la cantidad cargada de la diamina que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico con respecto a la cantidad total de la diamina que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico y la diamina alifática de cadena es preferentemente de 40 a 70 % en moles.

40 El componente de diamina puede contener una diamina que contiene al menos un anillo aromático. La diamina que contiene al menos un anillo aromático tiene preferentemente de 6 a 22 átomos de carbono, y los ejemplos de la misma incluyen o-xililendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 1,2-dietinilbencenodiamina, 1,3-dietinilbencenodiamina, 1,4-dietinilbencenodiamina, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4,4'-diaminodifenil éter, 3,4'-diaminodifenil-éter, 4,4'-diaminodifenilmetano, α,α' -bis(4 aminofenil) -1,4-diisopropilbenceno, α,α' -bis(3-aminofenil)-1,4-diisopropilbenceno, 2,2-bis (4-(4-aminofenoxi)fenil)propano, 2,6-diamino-naftaleno y 1,5-diaminonaftaleno.

45 La relación molar de la cantidad cargada de la diamina que contiene al menos un anillo aromático con respecto a la cantidad total de la diamina que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico y la diamina alifática de cadena es preferentemente 25 % en moles o menor. El límite inferior de la misma no está particularmente limitado, pero tiene que superar el 0 % en moles.

50 La relación molar es preferentemente 5 % en moles o más, y más preferentemente 10 % en moles o más, en consideración de la potenciación de la resistencia al calor, y es preferentemente, 20 % en moles o menos, y más preferentemente 15 % en moles o menos, teniendo en cuenta el mantenimiento de la cristalinidad.

55 En la producción de la resina de poliimida termoplástica de la presente invención, la relación de la cantidad cargada del componente ácido tetracarboxílico y el componente diamina es preferentemente de 0,9 a 1,1 mol del componente diamina por 1 mol del componente ácido tetracarboxílico.

60 En la producción de la resina de poliimida termoplástica de la presente invención, un agente de protección terminal se puede mezclar además del componente ácido tetracarboxílico y el componente diamina. El agente de protección terminal es, preferentemente, un compuesto monoamina o un compuesto ácido dicarboxílico. La cantidad cargada del agente de protección terminal para introducir es preferentemente de 0,0001 a 0,1 moles, y en particular preferentemente de 0,001 a 0,06 moles, por 1 mol del ácido tetracarboxílico aromático y/o derivados de los mismos. Los ejemplos de los mismos preferidos del agente de protección terminal monoamina incluyen metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, bencilamina, 4-metilbencilamina, 4-etilbencilamina, 4-dodecibencilamina, 3-metilbencilamina, 3-etilbencilamina, anilina, 3-metil-anilina y 4-metil-anilina. Entre estos, se utilizan preferentemente bencilamina y anilina. El agente ácido de protección terminal de ácido dicarboxílico es preferentemente un

compuesto ácido dicarboxílico, que puede tener una estructura de anillo parcialmente cerrada sin ningún problema particular. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido 4-cloroftálico, ácido tetrafluoroftálico, ácido 2,3-benzofenonadicarboxílico, ácido 3,4-benzofenonadicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico y ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico. Entre éstos, se utilizan preferentemente el ácido ftálico y anhídrido ftálico.

Como método de polimerización para producir la resina de poliimida termoplástica de la presente invención, se puede aplicar un método de polimerización conocido para la producción de una poliimida conocida, y ejemplos de los mismos incluyen polimerización en solución, polimerización en estado fundido, polimerización en fase sólida y polimerización en suspensión, aunque no está particularmente limitado. Entre estas, preferentemente se emplea la polimerización en suspensión en condiciones de alta temperatura usando un disolvente orgánico. En la realización de la polimerización en suspensión en condiciones de alta temperatura, la polimerización se realiza preferentemente a 150 °C o más, y de forma especialmente preferentemente a de 180 a 250 °C. El tiempo de polimerización puede variar dependiendo de los monómeros usados, y es preferentemente aproximadamente de 2 a 6 horas. Los ejemplos del disolvente utilizado incluyen agua, benceno, tolueno, xileno, acetona, hexano, heptano, clorobenceno, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, metilglicol, etilglicol, hexilglicol, fenilglicol, etilenglicol, etilenglicol monometil éter, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter monoisobutílico de etilenglicol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, metilpropilenglicol, metilpropilendiglicol, propilpropilenglicol, fenilpropilenglicol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N-metilcaprolactama, hexametilfosforamida, sulfona de tetrametileno, sulfóxido de dimetilo, o-cresol, m-cresol, p-cresol, fenol, p-clorofenol, 2-cloro-4-hidroxitolueno, diglima, triglima, tetraglima, dioxano, γ-butirolactona, dioxolano, ciclohexanona, ciclopentanona, diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, dibromometano, tribromometano, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tribromoetano, y mezclas de dos o más clases de los mismos. Entre estos, se usa preferentemente un disolvente mixto de 2- (2-metoxietoxi) etanol y agua.

La resina de poliimida termoplástica de la presente invención se funde esencialmente a una temperatura de 360 °C o menos y puede someterse a diversos tipos de moldeo por calor. Ejemplos del método de moldeo por calor incluyen moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por prensa de calor, moldeo por vacío, moldeo neumático, moldeo por láser, adhesión térmica y soldadura, y la resina se pueden moldear mediante cualquier método de moldeo que incluye una etapa de fusión por calor. Los ejemplos de la forma del artículo moldeado incluyen un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por extrusión, una película, una hoja, una hebra, gránulos, fibras, una barra redonda, una barra rectangular, un conducto y un tubo. La resina de poliimida termoplástica de la presente invención puede usarse como un adhesivo resistente al calor mediante la aplicación de calor y presión, y por lo tanto se puede aplicar a una placa flexible, una placa de laminado revestido de cobre y similares.

La resina de poliimida termoplástica de la presente invención se puede usar después de la mezcla con otra resina dependiendo de la finalidad de los mismos. Los ejemplos de la resina incluir polieteretercetona, polieterimida, polisulfona, sulfuro de polifenileno, poliamida, poliamidamida, polifeniléneter, poliarilato, poliéster, policarbonato, un polímero de cristal líquido y poliimida distinta de la presente invención.

Ejemplo

La presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos siguientes, pero la presente invención no está limitada a los mismos. Las propiedades físicas de los ejemplos se midieron y evaluaron de las siguientes maneras.

La viscosidad logarítmica μ se midió de una manera tal que la poliimida resultante se secó a una temperatura de 190 a 200 °C durante 2 horas, y se disolvieron 0,100 g de la poliimida en 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (96 %, disponible de Kanto Chemical Co., Inc.), y se midió a 30 °C con un viscosímetro Cannon-Fenske. La viscosidad μ logarítmica se obtuvo de acuerdo con la siguiente expresión.

$$\mu = \ln(t_s/t_0)/C$$

a: tiempo transcurrido para hacer fluir disolvente
ts: Tiempo transcurrido para que fluya la solución de polímero diluida
C: 0,5 g/dl

El punto de fusión, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de cristalización de la resina de poliimida termoplástica se midieron con un calorímetro diferencial de barrido (DSC-6220, producido por SII Nanotechnology, Inc.). La resina de poliimida termoplástica se sometió a la siguiente historia térmica en una atmósfera de nitrógeno. La condición de la historia térmica incluyó el primer calentamiento (velocidad de calentamiento: 10 °C/min), después enfriamiento (velocidad de enfriamiento: 20 °C/min), y después un segundo calentamiento (velocidad de calentamiento: 10 °C/min). El punto de fusión en la presente invención se determinó mediante la lectura del valor máximo del pico del pico endotérmico observado en el primero o en el segundo calentamiento. La temperatura de transición vítrea se determinó mediante la lectura del valor observado en el primero o en el segundo calentamiento.

La temperatura de cristalización se determinó mediante la lectura del valor superior del pico del pico exotérmico observado en el primero o en el segundo calentamiento. En el ejemplo, el punto de fusión en el primer calentamiento se expresa como T_{f0} , el punto de fusión en el segundo calentamiento se expresa como T_f , la temperatura de transición vítrea en el primer calentamiento se expresa como T_{v0} , la temperatura de transición vítrea en el segundo calentamiento se expresa como T_v , la temperatura de cristalización en el primer calentamiento se expresa como T_{c0} , y la temperatura de cristalización en el primer enfriamiento se expresa como T_c (siempre que, en el caso en que la velocidad de cristalización sea pequeña y no se observe temperatura de cristalización en el primer enfriamiento, pero la temperatura de cristalización se observa en el segundo calentamiento, la cristalización temperatura en el segundo calentamiento se expresa como T_c).

El semitiempo de cristalización se evaluó con un calorímetro de barrido diferencial (DSC-6220, producido por SII Nanotechnology, Inc.). Una resina que tiene un semitiempo de cristalización de 20 segundos o menos se midió en condiciones tales que la resina se mantuvo a 420 °C durante 10 minutos (para una resina que tiene un punto de fusión superior a 400 °C, se llevó a cabo a 460 °C durante 10 minutos) para la fusión de la resina por completo, y después se inactivó a una velocidad de enfriamiento de 70 °C/min, durante el cual el tiempo requerido desde la aparición del pico de cristalización observado hasta el pico superior del mismo se calcula para determinar el semitiempo de cristalización. Una resina que tiene un semitiempo de cristalización de 20 segundos o más se midió en condiciones tales que la resina se mantuvo 420 °C durante 10 minutos para fundir la resina completamente, y después se mantuvo a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea y menor que el punto de fusión, durante el cual el tiempo requerido desde la aparición del pico de cristalización observado hasta el pico superior del mismo se calcula para determinar el semitiempo de cristalización.

La temperatura de descomposición del 1 % fue una temperatura tal que se produjo una pérdida de peso de 1 % con respecto al peso inicial en la medición a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire con un analizador termogravimetría /térmico diferencial (TG/DTA -6200, producido por SII Nanotechnology, Inc.).

La medición IR se realizó con IR JIR-WINSPEC 50, producido por JEOL, Ltd.

La resina de poliimida de la presente invención se puede determinar para la composición de monómeros de la misma, por ejemplo, mediante la realización de despolimerización mostrada a continuación.

Una porción 5 ml se midió a partir de una solución de hidróxido de sodio 1 M, que se obtuvo mediante la mezcla de 4,0 g de hidróxido de sodio, 50 ml de agua y 50 ml de metanol, a lo que se añadieron 100 mg de la poliimida en forma de sólido, y después la mezcla se calentó a 240 °C durante 1 hora en un vaso resistente a la presión, de modo que se realiza despolimerización.

La solución resultante se extrajo con cloroformo y agua, separando de este modo las soluciones de los monómeros despolimerizados de este modo. La proporción en la composición de los monómeros se determinó de una manera tal que la solución se separó mediante cromatografía de gases (HP6890, producida por Hewlett-Packard Corporation) con una columna (HP-5, producido por Agilent Technologies, Inc.) (condición de calentamiento: mantenido a 50 °C durante 10 minutos y después se calentó a 300 °C a 10 °C/min), y se calcularon las relaciones de área de los monómeros. El componente de ácido tetracarboxílico se observó en la forma de un éster de metilo.

Ejemplo 1

1.200 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 300 g de agua de intercambio iónico, 83,96 g (0,5902 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 54,86 g (0,4722 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 23,64 g (0,1180 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 3 l y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 195 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 0,9 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 339 g de poliimida 1. La medición de la poliimida 1 con DSC reveló que solo se observaba T_{f0} a 338 °C en el primer calentamiento, pero T_{v0} y T_{c0} no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 308 °C (cantidad exotérmica: 12,0 mJ/mg), que confirmó que la poliimida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 229 °C y la T_f se observó a 335 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La temperatura de descomposición 1 % fue de 413 °C, y la viscosidad logarítmica fue 0,56 dl/g. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1.771 y 1.699 (cm^{-1}).

El cálculo de la proporción en la composición del monómero mediante despolimerización mostró una relación de ácido piromelítico/1,3-bis (aminometil) ciclohexano/1,6-hexametilendiamina/4,4'-diaminodifenil éter/bencilamina de 100/51,9/43,5/9,6/2,0, que confirmó que la poliimida se polimerizó a la misma proporción que la relación molar del

monómero cargado.

Ejemplo 2

5 8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,5037 g (0,003541 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,2743 g (0,002361 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,50 g (0,005902 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico
10 (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 0,01264 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,75 g de poliimida 2. La medición de la poliimida 2 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 345 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 294 °C (cantidad exotérmica: 11,3 mJ/mg), que confirmó que la poliamida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 224 °C y la T_f se observó a 344 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo 3

25 8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,588 g (0,004131 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,206 g (0,00177 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,50 g (0,005902 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 0,0126 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,73 g de poliimida 3. La medición de la poliimida 3 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 339 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). La T_c no se observó en el enfriamiento, y el segundo calentamiento, la T_c se observó a 278 °C (cantidad exotérmica: 9,8 mJ/mg). En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 209 °C y la T_f se observó a 337 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 100 segundos o más y de 120 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo 4

45 8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,336 g (0,0023611 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,411 g (0,003541 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,50 g (0,005902 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 0,0126 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,71 g de poliimida 4. La medición de la poliimida 4 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 358 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 340 °C (cantidad exotérmica: 18,5 mJ/mg), que confirmó que la poliamida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 215 °C y la T_f se observó a 360 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo 5

1.200 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 300 g de agua de intercambio iónico, 22,39 g (0,1574 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22,87 g (0,1968 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 5,83 g (0,03935 moles) de Jeffamine EDR-148 (producido por Huntsman Corporation) y 100,0 g (0,0,3935 mol) de ácido piromelítico (producida por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 3 l y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 116 g de poliimida 5. La medición de la poliimida 5 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 333 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 255 °C (cantidad exotérmica: 12,2 mJ/mg), que confirmó que la poliimida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 207 °C y la T_f se observó a 335 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida v (C = O) observado en 1.769 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo 6

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,5037 g (0,003541 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,4730 g (0,002361 mol) de 1,12-dodecanodiamina (producido por Kokura Synthetic Industries, Ltd.), 1,795 g (0,005902 moles) de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 0,01264 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 2,14 g de poliimida 6. La medición de la poliimida 6 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 355 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 306 °C (cantidad exotérmica: 6,85 mJ/mg), que confirmó que la poliimida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 203 °C y la T_f se observó a 357 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida v (C = O) observado en 1.703 y 1.656 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 1

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,2519 g (0,001771 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,480 g (0,004131 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,50 g (0,005902 moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 0,0126 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,64 g de poliimida 7. La medición de la poliimida 7 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 386 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 375 °C (cantidad exotérmica: 20,8 mJ/mg), que confirmó que la poliimida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 212 °C y la T_f se observó a 399 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida v (C = O) observado en 1771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 2

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,672 g (0,004722 mol) de 1,3-bis (aminometil) ciclohexano (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 0,1372 g (0,001180 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 1,50 g (0,005902

moles) de éter 4,4'-diaminodifenílico (producido por Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.), 2,53 g (0,0236 moles) de bencilamina (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) y 300,0 g (1,180 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 0,0126 g (0,0001180 mol) de bencilamina (producida por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente, y después de sellado, el interior se sustituyó por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,75 g de poliimida 8. La medición de la poliimida 8 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 346 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento o se observó T_c . En el segundo calentamiento, solamente se observó T_v a 238 °C, pero T_f y T_c no se observaron, lo que significaba que no mostraba cristalinidad. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν ($C = O$) observado en 1771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 3

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,840 g (0,005902 mol) de 1,3-BAC (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 1,50 g (0,005902 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente y, después del sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,76 g de poliimida 9. La medición de la poliimida 9 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 390 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento o se observó T_c . En el segundo calentamiento, solamente se observó T_v a 250 °C, pero T_f y T_c no se observaron, lo que significaba que no mostraba cristalinidad. La viscosidad logarítmica medida fue 0,66 dl/g. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν ($C = O$) observado en 1.771 y 1.699 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 4

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,686 g (0,005902 mol) de 1,6-hexametilendiamina (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 1,50 g (0,005902 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente y, después del sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,59 g de poliimida 10. La medición de la poliimida 10 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 455 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 389 °C (cantidad exotérmica: 21,5 mJ/mg), que confirmó que la poliamida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 210 °C (no claro) y la T_f se observó a 416 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La viscosidad logarítmica medida fue 0,96 dl/g. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν ($C = O$) observado en 1.771 y 1.697 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 5

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,875 g (0,005902 mol) de Jeffamine EDR-148 (producido por Huntsman Corporation) y 1,50 g (0,005902 mol) de ácido piromelítico (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente y, después del sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,79 g de poliimida 11. La medición de la poliimida 11 con DSC reveló que solo se observaba T_f a 277 °C en el primer calentamiento, pero T_v y T_c no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 230 °C (cantidad exotérmica: 19,6 mJ/mg), que confirmó que la poliamida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 100 °C (no claro) y la T_f se observó a 281 °C. El semitiempo de cristalización medida fue de 20 segundos o menos. La viscosidad logarítmica medida fue 0,15 dl/g. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν ($C = O$) observado en 1.771 y 1.698 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 6

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 0,840 g (0,005902 mol) de 1,3-BAC (producido por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) y 1,795 g (0,005902 mol) de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente y, después del sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 1,90 g de poliimida 12. La medición de la poliimida 12 con DSC reveló que solo se observaba T_{v0} a 278 °C en el primer calentamiento, y se observó T_v a 278 °C en el segundo calentamiento, pero T_{f0} , T_f y T_c no se observaron. La resina no se disolvió completamente en ácido sulfúrico concentrado y por lo tanto la viscosidad logarítmica no pudo medirse. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1.703 y 1.655 (cm^{-1}).

Ejemplo comparativo 7

8 g de 2- (2-metoxietoxi) etanol (producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), 2 g de agua de intercambio iónico, 1,183 g (0,005902 mol) de 1,12-dedecanodiamina (producido por Kokura Synthetic Industries, Ltd.) y 1,795 g (0,005902 mol) de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (producido por Kanto Chemical Co., Inc.) se introdujeron en un autoclave de 20 ml y se agitaron uniformemente y, después del sellado, el interior fue reemplazado por nitrógeno. La mezcla se calentó a 220 °C y después de alcanzar una presión manométrica de 1,3 MPa, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas. El producto de reacción se recogió después, se filtró, se pulverizó, se enjuagó con N-metil-2-pirrolidona (Mitsubishi Chemical Corporation) y metanol, y se secó adicionalmente a 190 °C durante 10 horas con un secador, proporcionando de este modo 2,02 g de poliimida 13. La medición de la poliimida 13 con DSC reveló que solo se observaba T_{f0} a 304 °C en el primer calentamiento, pero T_{v0} y T_{c0} no se observaron claramente (lo que significaba que la poliimida tenía alta cristalinidad). En el enfriamiento, se observó T_c a 260 °C (cantidad exotérmica: 15,2 mJ/mg), que confirmó que la poliamida tenía alta cristalinidad. En el segundo calentamiento, la T_v se observó a 135 °C (no claro) y la T_f se observó a 290 °C. La viscosidad logarítmica medida fue 0,39 dl/g. La medición del espectro de IR mostró la absorción característica de un anillo de imida ν (C = O) observado en 1.703 y 1.699 (cm^{-1}).

[Tabla 1]

		Tipo		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Componente ácido tetracarboxílico (A)	Cantidad cargada	(mol)		1,18	0,005902	0,005902	0,005902		Ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico 0,005902
	Proporción molar cargada	A/(B1+B2+B3)						0,3935	
								1,0	
Componente diamina 1 (B1)	Tipo			1,3-BAC					
	Cantidad cargada	(mol)	0,5902	0,003541	0,004131	0,002361	0,1574	0,003541	
	Proporción molar cargada	B1/(B1+B2+B3)	0,5	0,6	0,7	0,4	0,5	0,6	
Componente diamina 2 (B2)	Tipo			HMDA					
	Cantidad cargada	(mol)	0,4722	0,002361	0,00177	0,003541	0,1968	DODA	
	Proporción molar cargada	B2/(B1+B2+B3)	0,4	0,4	0,3	0,6	0,4	0,002361	
Componente diamina 3 (B3)	Tipo				-	-	-	EDR-148	-
	Cantidad cargada	(mol)	0,118	-	-	-	0,03935	-	
	Proporción molar cargada	B3/(B1+B2+B3)	0,1	-	-	-	0,1	-	
Relación de contenido de la unidad de fórmula (1) y el total de unidad de fórmula (1) y unidad de fórmula (2) (% mol) (calculada a partir de las cantidades cargadas)	Punto de fusión Tf (°C)		55,56	60	70	40	50	60	
	Temperatura de transición vítrea Tv (°C)		335	344	337	360	335	357	
	Temperatura de cristalización Tc (°C)		229	224	209	215	207	203	
Semitiempo de cristalización (t) (s)			308	294	278	340	255	306	
	Semitiempo de cristalización (t) (s)		20 ≥ t	20 ≥ t	120 ≥ t ≥ 100	20 ≥ t	20 ≥ t	20 > t	
Las abreviaturas de las tablas tienen los siguientes significados, PMA: ácido piromelítico 1,3-BAC: 1,3-bis (aminometil) diclohexano HMDA: 1,6-hexametilendiamina ODA: 4,4'-diaminodifeniléter DODA: 1,12-dodecanediamina EDR-148: Jeffamine EDR-148 (producido por Huntsman Corporation)									

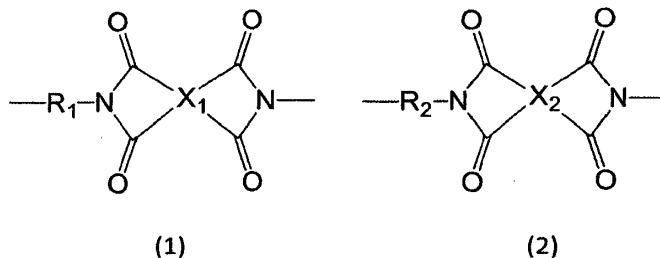
[Tabla 2]

Componente ácido tetracarboxílico (A)	Tipo		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
	Cantidad cargada	(mol)			PMA				
	Proporción molar cargada	A/(B1+B2)			0,00592				
	Proporción molar cargada	A/(B1+B2)			1,0				
Componente diamina 1 (B1)	Tipo		1,3-BAC		HMDA		EDR-148	1,3-BAC	DODA
	Cantidad cargada	(mol)	0,001771	0,004722			0,005902		
	Proporción molar cargada	B1/(B1+B2)	0,3	0,8			1,0		
	Proporción molar cargada	B1/(B1+B2)							
Componente diamina 2 (B2)	Tipo		HMDA				-		
	Cantidad cargada	(mol)	0,004131	0,00118			-		
	Proporción molar cargada	B2/(B1+B2)	0,7	0,2			-		
	Proporción molar cargada	B2/(B1+B2)							
Relación de contenido de la unidad de fórmula (1) y el total de unidad de fórmula (1) y unidad de fórmula (2) (% mol) (calculada a partir de las cantidades cargadas)			30	80	100	0	0	100	0
Punto de fusión Tf (°C)			399	-	-	416	281	-	290
Temperatura de transición vítrea Tv (°C)			212	238	250	210 (no claro)	100 (no claro)	278	135 (no claro)
Temperatura de cristalización Tc (°C)			375	-	-	389	230	-	260
Semitiempo de cristalización t (s)			20 ≥ t	-	-	20 ≥ t	20 ≥ t	-	20 ≥ t

Los símbolos en las tablas tienen los siguientes significados
 "-." en la temperatura de cristalización: cristalinidad no mostrada, no se observó temperatura de cristalización ni en enfriamiento ni en calentamiento
 "-." en el semitiempo de cristalización: no se observó temperatura de cristalización, incapaz de obtener el semitiempo de cristalización

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliimida termoplástica que comprende una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (1) y una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (2),
 una relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) siendo la unidad estructural de repetición de fórmula (2) del 40 al 70 % en moles:



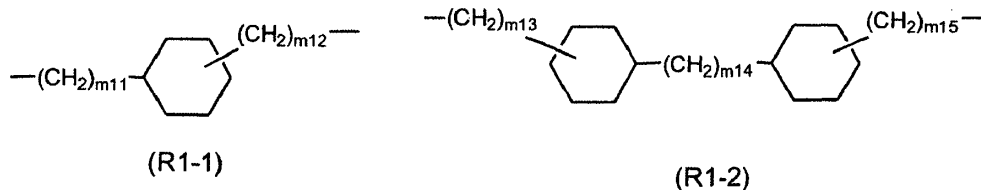
en las que

R_1 representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos una estructura de hidrocarburo alicíclico;

R_2 representa un grupo alifático de cadena divalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono; y

X_1 y X_2 representan cada uno independientemente un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático.

2. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R_1 representa un grupo divalente representado por las siguientes fórmulas (R1-1) o (R1-2):

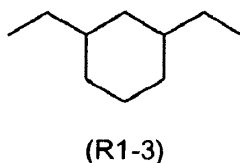


en las que

m_{11} y m_{12} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2; y

m_{13} a m_{15} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2.

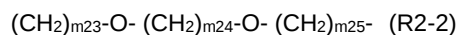
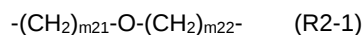
3. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que R_1 representa un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (R1-3):



4. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R_2 representa un grupo alquileo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono.

5. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que R_2 representa un grupo hexametileno.

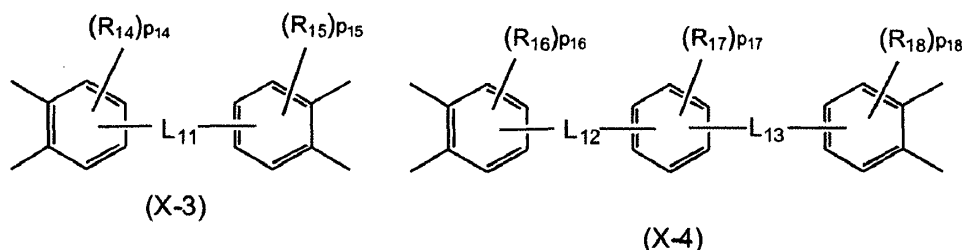
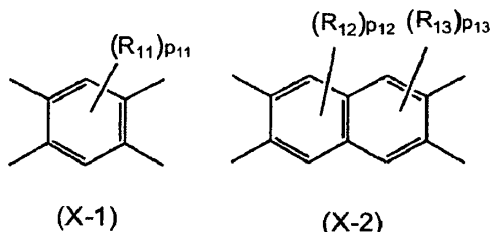
6. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R_2 representa un grupo divalente representado por las siguientes fórmulas (R2-1) o (R2-2):



en las que

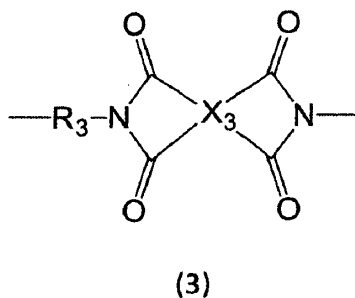
m_{21} y m_{22} representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 11; y
 m_{23} a m_{25} representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10.

7. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que X_1 y X_2 representan cada uno independientemente un grupo tetravalente representado por una de las siguientes fórmulas (X-1) a (X-4):



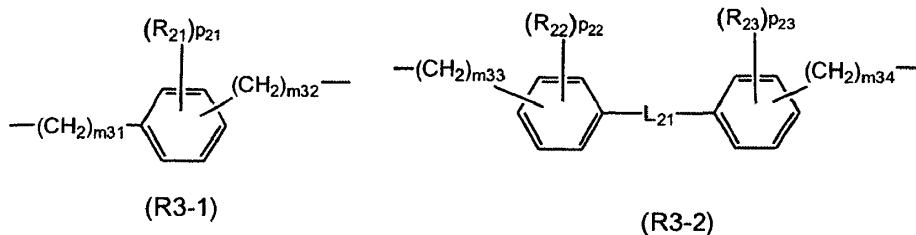
- 10 en las que
 R_{11} a R_{18} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;
 p_{11} a p_{13} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2;
 p_{14} , p_{15} , p_{16} y p_{18} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3; p_{17} representa un número entero de 0 a 4; y
15 L_{11} a L_{13} representan cada uno independientemente un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo carbonilo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

8. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una unidad estructural de repetición representada por la siguiente fórmula (3),
20 una relación de contenido de la unidad estructural de repetición de fórmula (3) con respecto al total de la unidad estructural de repetición de fórmula (1) siendo la unidad estructural de repetición de fórmula (2) del 25 % en moles o menos:



- 25 en la que
 R_3 representa un grupo divalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático;
y
 X_3 es un grupo tetravalente que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que contiene al menos un anillo aromático.

- 30 9. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con la reivindicación 8, en la que R_3 representa un grupo divalente representado por las siguientes fórmulas (R3-1) o (R3-2):



en las que

m_{31} a m_{32} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2;

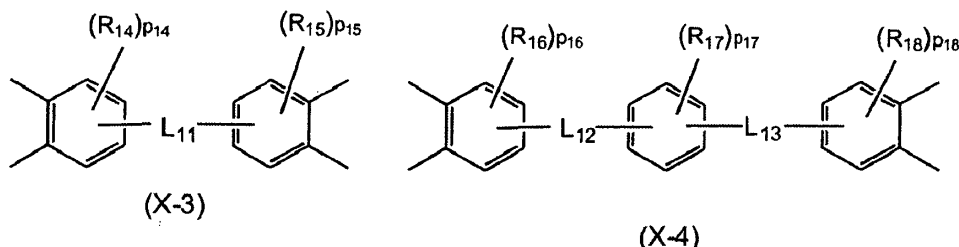
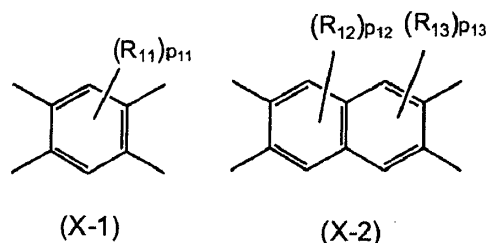
m_{33} a m_{34} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2;

R_{21} , R_{22} y R_{23} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo alquinilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

p_{21} , p_{22} y p_{23} representan cada uno un número entero de 0 a 4; y

L_{21} representan un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo carbonilo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en donde X_3 representa un grupo tetravalente representado por una de las siguientes fórmulas (X-1) a (X-4);



en las que

R_{11} a R_{18} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

p_{11} a p_{13} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 2;

p_{14} , p_{15} , p_{16} y p_{18} representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3;

p_{17} representa un número entero de 0 a 4; y

L_{11} a L_{13} representan cada uno independientemente un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo carbonilo o un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

11. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene un punto de fusión de 360 °C o menor y una temperatura de transición vítrea de 200 °C o mayor.

12. La resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que tiene una cantidad exotérmica de un pico exotérmico de cristalización de 5 mJ/mg o más, observándose el pico exotérmico de cristalización cuando la resina se funde y después se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min o más en un calorímetro diferencial de barrido.

13. Una película que comprende la resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Una fibra que comprende la resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Un adhesivo resistente al calor película que comprende la resina de poliimida termoplástica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.