

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 152**

51 Int. Cl.:

C09D 179/08 (2006.01)

C08K 5/51 (2006.01)

D01F 6/74 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012 E 12382121 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2644641**

54 Título: **Polieterimidias, procedimientos de fabricación y artículos moldeados a partir de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2016

73 Titular/es:

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

RODRÍGUEZ ORDOÑES, JUAN JUSTINO;
LINK GUGGENHEIM, THOMAS;
PEÑALVER, BEATRIZ;
HEMMER, GREGORY L. y
ODLE, ROY RAY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 561 152 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

Polieterimidias, procedimientos de fabricación y artículos moldeados a partir de las mismas

Antecedentes de la invención

5 La presente descripción se refiere a polieterimidias y a composiciones que contienen las polieterimidias, así como a su procedimiento de fabricación y a artículos moldeados a partir de las composiciones de polieterimidias.

10 Las polieterimidias ("PEI") son polímeros amorfos, transparentes, de alto rendimiento, que tienen una temperatura de transición vítrea ("T_v") superior a 180 °C. Las PEI tienen además una resistencia mecánica, una resistencia térmica y un módulo altos, y una amplia resistencia química y, por lo tanto, se usan ampliamente en aplicaciones tan diferentes como aplicaciones en automoción, telecomunicación, aeroespaciales, eléctricas/electrónicas, de transporte y sanitarias.

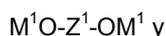
15 Un procedimiento de fabricación de polieterimidias es por polimerización de sales de metal alcalino de compuestos dihidroxílicos aromáticos, tales como sales disódicas de bisfenol A (BPA·Na₂), con una bis(haloftalimida). El peso molecular de la polieterimida resultante puede regularse de dos formas. La primera es mediante el uso de un exceso molar de la bis(haloftalimida) con relación a la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxílico aromático. La segunda es mediante la preparación del bis(anhídrido haloftálico) en presencia de un compuesto monofuncional tal como anhídrido ftálico para obtener un agente de terminación de cadena. El anhídrido ftálico reacciona con una porción de la diamina orgánica para formar una monohalo-bis(ftalimida). La monohalo-bis(ftalimida) sirve como agente de terminación de cadena en la etapa de polimerización, reaccionando con grupos terminales fenóxido en las cadenas poliméricas en crecimiento.

20 No obstante, estos enfoques pueden tener varias inconvenientes. El uso de bis(haloftalimida) en exceso da como resultado altos niveles de bis(haloftalimida) sin reaccionar residual y altos niveles de grupos terminales cloro después de la finalización de la polimerización. El uso de reactivos monofuncionales tales como anhídrido ftálico puede producir un subproducto no deseado, una bis(ftalimida) que no tiene ninguna funcionalidad halo, que se forma por imidación del anhídrido ftálico con diamina orgánica. La presencia de bis(haloftalimida), monohalo-bis(ftalimida) y bis(ftalimida) residuales en la polieterimida puede degradar las propiedades y/o prestaciones de las polieterimidias en algunas aplicaciones.

30 Por lo tanto, existe todavía en la técnica la necesidad de procedimientos para regular el peso molecular de polieterimidias, en particular procedimientos que permitan la fabricación de polímeros de alto peso molecular que tengan bajos niveles de productos residuales, incluidas bis(haloftalimida) y bis(ftalimida) residuales. Sería una ventaja adicional que el procedimiento diera como resultado niveles reducidos de cloro residual y de grupos terminales cloro. Además, sería también una ventaja adicional si propiedades tales como la fluidez, la resistencia al impacto y similares no se ven afectadas de forma significativamente adversa en comparación con las polieterimidias de la técnica anterior.

Sumario de la invención

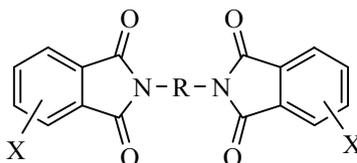
35 Se describe en este documento una composición de polieterimida que comprende una polieterimida que comprende una combinación que ha reaccionado de (a) la combinación de sales de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxílico aromático que tiene la fórmula



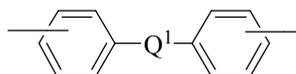
una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxílico aromático que tiene la fórmula



45 en la que M¹ y M² son cada uno independientemente un metal alcalino, y Z¹ y Z² son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo monocíclico o policíclico C₆₋₂₄ opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₈, 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxílico aromático está incluida en una cantidad de más del 0 y menos del 5 por ciento molar sobre la base de los moles totales de las sales de metal alcalino; con (b) la bis(haloftalimida) que tiene la fórmula

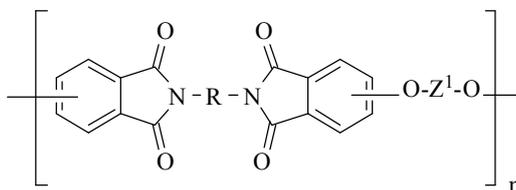


50 en la que R se selecciona entre un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente que tiene la fórmula



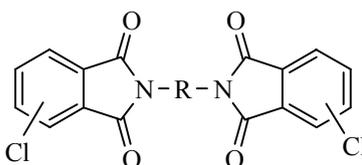
ES 2 561 152 T3

en la que Q¹ se selecciona entre un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4, y; y cada X se selecciona independientemente de entre flúor, cloro, bromo y yodo; y además en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula

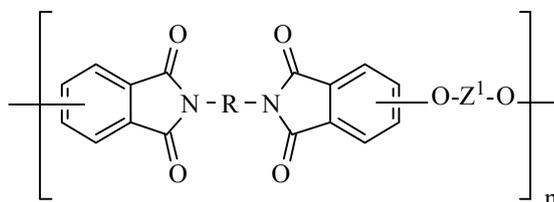


5 en la que n es mayor que 1, y cada R es igual o diferente, cada Z¹ es igual o diferente, y son como se han definido anteriormente. En una realización, una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y la polieterimida tiene un índice de fluidez en fundido inferior o igual a 22 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

10 También se describe en el presente documento una composición de polieterimida que comprende una polieterimida que comprende una combinación que ha reaccionado de sales de metal alcalino y una bis(cloroftalimida) (a) la combinación de sales de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino de bisfenol A, y una sal de metal alcalino de p-cumilfenol en la que la sal de metal alcalino del p-cumilfenol está incluida en una cantidad de más del 0 y menos del 5 por ciento molar, sobre la base de los moles totales de las sales de metal alcalino, con (b) ana bis(cloroftalimida) que tiene la fórmula

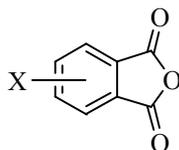


20 en la que R se selecciona de entre m-fenileno, p-fenileno, una diarilsulfona y una combinación de los mismos; y en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



25 en la que n es superior a 1, y R es tal como se ha definido anteriormente, y la polieterimida tiene un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual en la composición de polieterimida es inferior al 0,05 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición, el contenido total de bis(cloroftalimida) residual es inferior a 600 ppm, sobre la base del peso total de la composición, y el contenido de cloro es inferior a 3000 ppm, sobre la base del peso total de la composición. En una realización, una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y la polieterimida tiene un índice de fluidez en fundido inferior o igual a 22 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

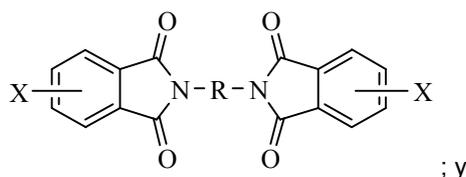
30 También se describe en este documento un procedimiento de fabricación de una polieteramida, comprendiendo el procedimiento (a) poner en contacto un anhídrido haloftálico que tiene la fórmula



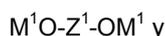
con una diamina orgánica que tiene la fórmula



35 para formar una bis(haloftalimida) que tiene la fórmula



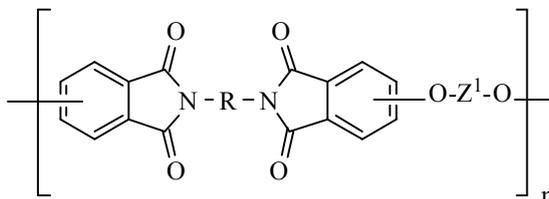
(b) poner en contacto la bis(haloftalimida) con una combinación de sales de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino de un compuesto dihidroxílico aromático que tiene la fórmula



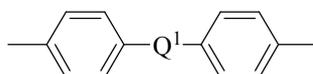
5 una sal de metal alcalino de un compuesto monohidroxílico aromático que tiene la fórmula



en la que la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxílico aromático está incluida en una cantidad de más del 0 y menos del 5 por ciento molar, sobre la base de los moles totales de la sal de metal alcalino del compuesto dihidroxílico aromático y la sal de metal alcalino del compuesto monohidroxílico aromático, para formar la polietierimida que comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



En las fórmulas anteriores n es superior a 1, cada X se selecciona independientemente de entre flúor, cloro, bromo y yodo, R se selecciona de un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada de 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos y un grupo divalente que tiene la fórmula



en la que Q¹ se selecciona de entre un enlace, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, y -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado del mismo y es 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4, y un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos; y M¹ y M² son cada uno independientemente un metal alcalino, y Z¹ y Z² son cada uno independientemente un resto monocíclico o policíclico C₆₋₂₄ opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₈, 1 a 8 átomos de hidrógeno o una combinación de los mismos, teniendo la polietierimida un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons. En una realización, una muestra moldeada de la polietierimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y la polietierimida tiene un índice de fluidez en fundido inferior o igual a 22 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

También se describen artículos que comprenden las polietierimidias anteriores.

También se describe un procedimiento de moldeo de los artículos anteriores que comprende conformar, espumar, extrudir, moldear, moldear por hilado o termomoldear las polietierimidias anteriores para formar artículos.

La invención se ilustra adicionalmente por las figuras, descripción detallada, ejemplos y reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto un procedimiento para fabricar polietierimidias de alto peso molecular que tienen contenidos residuales reducidos, en particular bajos niveles de bis(haloftalimida) y bis(ftalimida). También pueden conseguirse bajos niveles de cloro y grupos terminales cloro. El procedimiento incluye la polimerización de bis(haloftalimida) y la sal metálica del compuesto dihidroxílico aromático en presencia de una cantidad superior al 0 e inferior al 5 por ciento molar de una sal metálica de un compuesto aromático monohidroxílico. El proceso es eficaz y se adapta fácilmente a procedimientos de fabricación y equipos actuales. Las polietierimidias obtenidas usando estos procedimientos tienen propiedades excelentes, incluidas fluidez y resistencia al impacto. En una característica particularmente ventajosa, las polietierimidias tienen baja formación de depósitos durante la fabricación, tal como se describe en más detalle más adelante.

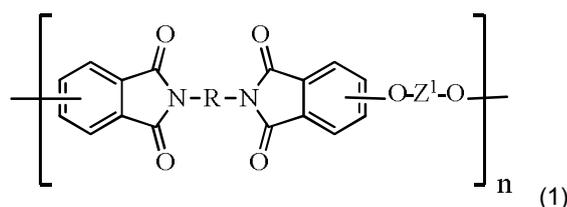
Todos los pesos moleculares de la presente solicitud se refieren a pesos moleculares promedio en peso a menos de que se indique lo contrario. Todos dichos pesos moleculares mencionados se expresan en daltons.

Los compuestos se describen usando nomenclatura estándar. Por ejemplo, cualquier posición no sustituida con

5 cualquier grupo indicado se entiende que tiene su valencia completada por un enlace tal como se indica o un átomo de hidrógeno. Un guión "-" que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, -CHO está unido a través del carbono del grupo carbonilo. El término "alquilo" incluye grupos hidrocarburo alifáticos insaturados C₁₋₃₀ de cadena lineal o ramificada que tienen el número especificado de átomos de carbono. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, s-pentilo, n- y s-hexilo, n- y s-heptilo y n- y s-octilo. El término "arilo" significa un resto aromático que comprende el número especificado de átomos de carbono, tal como fenilo, tropona, indanilo o naftilo. El término "resto hidrocarbilo" significa un grupo que comprende carbono e hidrógeno y que, opcionalmente, comprende adicionalmente de 1 a 6 heteroátomos, por ejemplo oxígeno, nitrógeno, halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo), silicio, azufre o una combinación de los mismos.

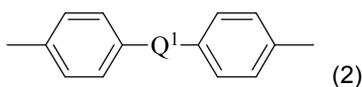
Todos los ensayos ASTM se basan en la edición de 2003 de la publicación Annual Book of ASTM Standards, a menos de que se indique lo contrario.

Las polietérimidas son de fórmula (1)

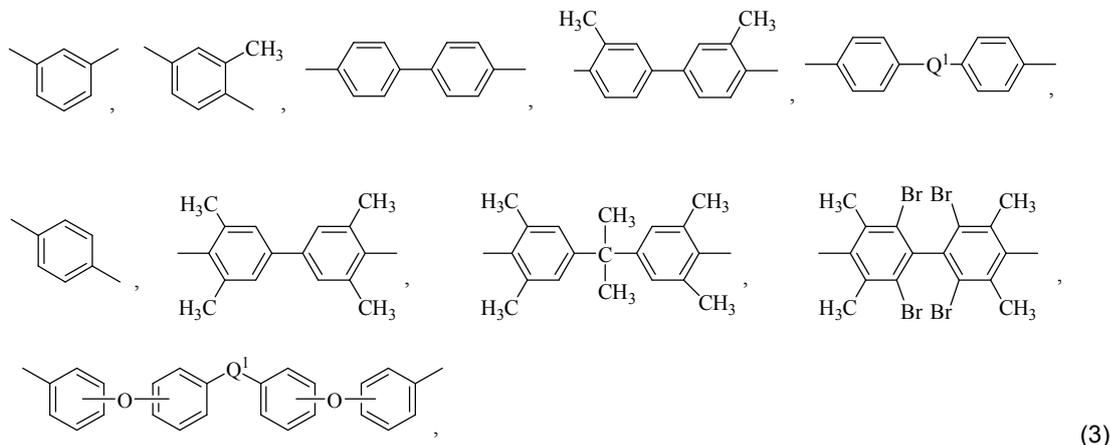


15 en la que n es superior a 1, por ejemplo de 10 a 1.000 o superior, o más específicamente de 10 a 500.

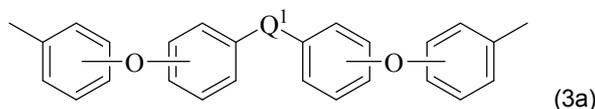
El grupo R de la fórmula (1) es un grupo hidrocarburo aromático C₆₋₂₇ o un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileno C₂₋₁₀ de cadena lineal o ramificada o un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileno C₃₋₂₀ o un derivado halogenado del mismo o un grupo divalente de fórmula (2)



20 en la que Q¹ es un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, incluidos grupos perfluoroalquileno, -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4 o un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos. En una realización, R es un grupo divalente de fórmulas (3)

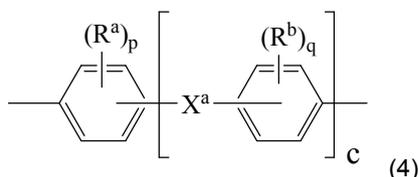


25 en la que Q¹ es -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}-, en la que y es un número entero de 1 a 5 o un derivado halogenado del mismo, incluidos grupos perfluoroalquileno, o -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4. En algunas realizaciones, R es el resto dieter aromático de fórmula (3) que tiene cuatro grupos fenileno en el que Q es un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado del mismo, en la que y es un número entero de 1 a 5. R también puede ser -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4. En algunas realizaciones, R es m-fenileno, p-fenileno o una diarilsulfona. La diarilsulfona puede ser, por ejemplo, 4,4'-difenisulfona. Las realizaciones en las que R es un arilenéter divalente también pueden mencionarse específicamente, por ejemplo un arilenéter de la fórmula

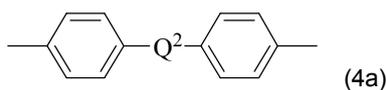


en la que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_2H_4-$ y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y $-(C_6H_{10})_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 4. En una realización, Q^1 , en la fórmula (3a), es $-O-$.

5 El grupo Z^1 de la fórmula (1) es un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido, y puede ser un resto monocíclico o policíclico C_{6-24} opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_{1-8} , 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, siempre que la valencia de Z no se exceda. Los ejemplos de grupos Z^1 incluyen grupos de fórmula (4)



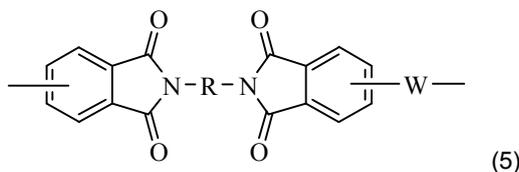
10 en la que R^a y R^b son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo monovalente; p y q son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; c es de cero a 4; y X^a es un grupo puente que conecta los dos grupos aromáticos sustituidos con hidroxilo, en el que el grupo puente y el sustituyente hidroxilo de cada grupo arileno C_6 están dispuestos en posiciones orto, meta o para (específicamente para) entre sí en el grupo arileno C_6 . El grupo puente X^a puede ser un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, o un grupo puente orgánico C_{1-18} . El grupo puente orgánico C_{1-18} puede ser cíclico o acíclico, aromático o no aromático, y puede comprender además heteroátomos tales como halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o fósforo. El grupo orgánico C_{1-18} puede estar dispuesto de modo que los grupos arileno C_6 conectados a los mismos están cada uno conectado a un carbono de alquilideno común o a diferentes carbonos del grupo puente orgánico C_{1-18} . Un ejemplo específico de un grupo Z^1 es un grupo divalente de fórmula (4a)



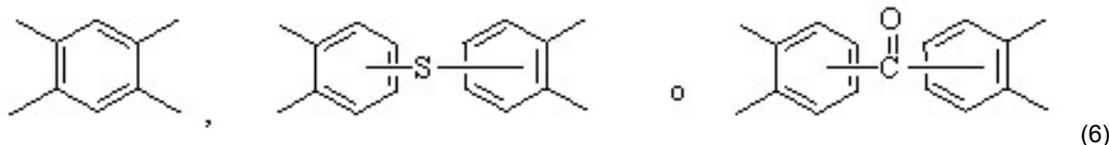
20 en la que Q^2 es $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$ y $-C_2H_4-$ y derivados halogenados del mismo, en la que y es un número entero de 1 a 5, incluidos grupos perfluoroalquileno. En una realización específica Q es 2,2-isopropilideno.

25 En otra realización específica, la polieterimida comprende más de 1, específicamente de 10 a 1.000 o más, específicamente, de 10 a 500 unidades estructurales de fórmula (1), en la que R es un grupo divalente de fórmulas (3) en las que Q^1 es $-C_2H_4-$, en la que y es un número entero de 1 a 5 o un derivado halogenado del mismo o $-(C_6H_{10})_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 4 y Z^1 es un grupo de fórmula (4a). En una realización específica, R es m-fenileno, p-arileno-difenilsulfona, o una combinación de los mismos, y Z^1 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno. Un ejemplo de una polieterimidiasulfona comprende unidades estructurales de fórmula (1) en la que al menos el 50 por ciento molar de los grupos R son de fórmula (2) en la que Q es $-SO_2-$ y los grupos R restantes son independientemente p-fenileno o m-fenileno o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores; y Z^1 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno.

30 Las polieterimidias pueden comprender opcionalmente unidades imida estructurales adicionales, por ejemplo unidades imida de fórmula (5)

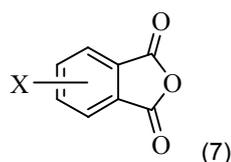


en la que R es tal como se ha descrito en la fórmula (1) y W es un enlazante de fórmulas (6).



35 Estas unidades estructurales imida adicionales pueden estar presentes en cantidades que varían del 0 al 10 por ciento molar del total del número de unidades, específicamente del 0 al 5 por ciento molar, más específicamente del 0 al 2 por ciento molar. En una realización no está presente ninguna unidad imida adicional en las polieterimidias.

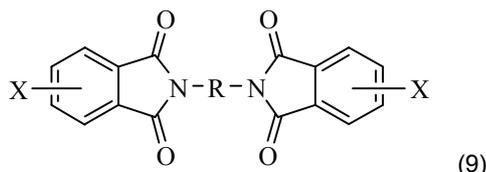
40 Las polieterimidias se preparan por el denominado procedimiento de "halo-desplazamiento" o "cloro-desplazamiento". En este procedimiento, un anhídrido haloftálico de fórmula (7)



en la que X es un halógeno, se condensa (imidizado) con una diamina orgánica de la fórmula (8)



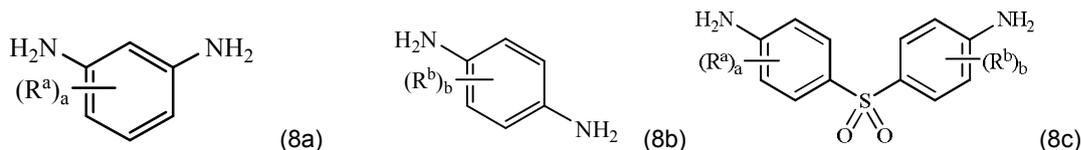
en la que R es tal como se ha descrito en la fórmula (1), para formar una bis(haloftalimida) de fórmula (9).



En una reivindicación, X es un halógeno, específicamente flúor, cloro, bromo o yodo, más específicamente cloro. Puede usarse una combinación de halógenos diferentes.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos de amina que tienen la fórmula (8) incluyen etilendiamina, propilendiamina, trimetilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, dexametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 3-metilheptametilendiamina, 4,4-dimetilheptametilendiamina, 4-metilnonametilendiamina, 5-metilnonametilendiamina, 2,5-dimetilhexametilendiamina, 2,5-dimetilheptametilendiamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, N-metil-bis(3-aminopropil)amina, 3-metoxihexametilendiamina, 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano, sulfuro de bis(3-aminopropilo), 1,4-ciclohexanodiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, m-xililendiamina, p-xililendiamina, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, bencidina, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, 1,5-diaminonaftaleno, bis(4-aminofenil)-metano, bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)-metano, bis(4-aminofenil)-propano, 2,4-bis(b-amino-t-butil)-tolueno, bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter, bis(p-b-metil-o-aminofenil)-benceno, bis(p-b-metil-o-aminopentil)-benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, bis(4-aminofenil)éter y 1,3-bis(3-aminopropil)-tetrametildisiloxano. Pueden usarse mezclas de estas aminas. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de amina que tienen la fórmula (8) que contienen grupos sulfona incluyen diamino-difenil-sulfona (DDS) y bis(aminofenoxi-fenil)-sulfonas (BAPS). Pueden usarse combinaciones que comprenden cualquiera de las aminas anteriores.

Específicamente, la diamina (8) es una meta-fenilendiamina (8a) o una para-fenilendiamina (8b) o una diaminodiarilsulfona (8c)



en las que R^a y R^b son cada uno independientemente un átomo de halógeno, nitro, ciano, grupo alifático C_2-C_{20} , grupo aromático C_2-C_{40} , y a y b son cada uno independientemente de 0 a 4. Los ejemplos específicos incluyen meta-fenilendiamina (mDA), para-fenilendiamina (pDA), 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilendiamina, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno y 4,4'-diamino difenil-sulfona. En algunas realizaciones, la diamina (8) se selecciona de entre meta-fenilendiamina, para-fenilendiamine, 4,4'-diamino-difenil sulfona y una combinación de las mismas.

La condensación de anhídrido haloftálico (7) y diamina (8) (imidación) puede realizarse en ausencia o en presencia de un catalizador. Los ejemplos de catalizadores de transferencia de fase para la imidización incluyen fenil-fosfinato de sodio (SPP), ácido acético, ácido benzoico, ácido ftálico o derivados sustituidos de los mismos. En una realización, se usa fenil-fosfinato de sodio como catalizador de imidación. El catalizador, si se usa, está presente en una cantidad eficaz para acelerar la reacción, por ejemplo aproximadamente 0,1-0,3 % en peso sobre la base del peso de diamina.

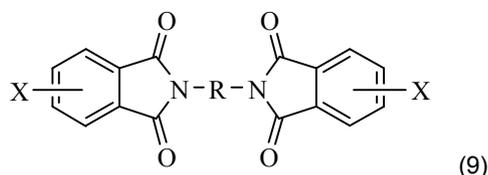
La reacción se realiza generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición superior a aproximadamente 100 °C, específicamente superior a aproximadamente 150 °C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenil-sulfona, un monoalcoxilbenceno tal como anisol, veratrol, difeniléter o fenetol. Pueden mencionarse particularmente orot-diclorobenceno y anisol.

Las bis(haloftalimida)s (9) se preparan generalmente al menos a 110 °C, específicamente a de 150 °C a 275 °C, más específicamente a de 175 a 225 °C. a temperaturas inferiores a 110 °C, las velocidades de reacción pueden ser demasiado lentas para una operación económica. Pueden usarse presiones atmosféricas o sobreatmosféricas, por ejemplo de hasta 5 atmósferas (506,625 kPa), para facilitar el uso de altas temperaturas sin provocar que el disolvente se pierda por evaporación.

El disolvente, la diamina (8) y el anhídrido haloftálico (7) pueden combinarse en cantidades tales que el contenido total de sólidos durante la reacción para formar bis(haloftalimida) (8) no exceda aproximadamente el 25 % en peso, o aproximadamente el 17 % en peso. La expresión "contenido total de sólidos" expresa la proporción de los reactivos como porcentaje del peso total, incluidos los líquidos presentes en la reacción, en cualquier momento dado.

- 5 Se usa una relación molar de anhídrido haloftálico (7) con respecto a diamina (8) de 1,98:1 a 2,04:1, específicamente de 2:1. Aunque pueden usarse otras proporciones, puede ser deseable un ligero exceso de anhídrido o diamina. Se mantiene un equilibrio estequiométrico apropiado entre anhídrido haloftálico (7) y diamina (8) para evitar la formación de subproductos no deseados que puedan limitar el peso molecular del polímero y/o den como resultado polímeros con grupos amina terminales. En consecuencia, en una realización, la imidación se realiza
10 añadiendo diamina (8) a una mezcla de anhídrido ftálico (7) y disolvente para formar una mezcla de reacción que tiene una relación molar inicial dirigida de anhídrido haloftálico con respecto a la diamina; se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 100 °C (opcionalmente en presencia de un catalizador de imidación); se analiza la relación molar de la mezcla de reacción calentada para determinar la relación molar inicial real de anhídrido ftálico (7) con respecto a la diamina (8); y, si es necesario, se añade anhídrido ftálico (7) o diamina (8) a la
15 mezcla de reacción para ajustar la relación molar de anhídrido ftálico (7) con respecto a la diamina (8) a de 2,01 a 2,3.

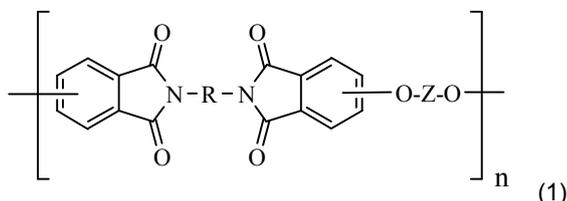
Después de la imidación, la bis(haloftalimida) (8) se polimeriza por reacción con una sal de metal alcalino de un compuesto aromático dihidroxílico para proporcionar la polietirimida (1). En particular, el grupo halógeno X de la bis(haloftalimida) (9)



se desplaza mediante reacción con una sal de metal alcalino de un compuesto aromático dihidroxílico de fórmula (10)

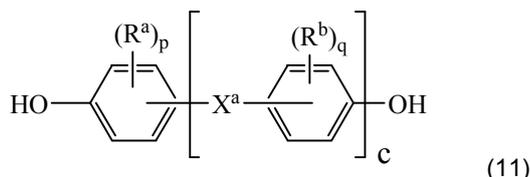


- 25 en la que M^1 es un metal alcalino y Z^1 es tal como se ha descrito en la fórmula (1), para proporcionar la polietirimida de fórmula (1)



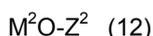
en la que n, R y Z^1 son tal como se han definido anteriormente.

- 30 El metal alcalino M^1 puede ser cada uno independientemente cualquier metal alcalino, por ejemplo litio, sodio, potasio y cesio, y puede ser el mismo que M^2 . De este modo, la sal de metal alcalino (10) se selecciona de entre sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio y una combinación de los mismos. Son metales alcalinos específicos potasio o sodio. En algunas realizaciones, M^1 es sodio. La sal de metal alcalino (10) puede obtenerse por reacción del metal alcalino con un compuesto aromático dihidroxílico de fórmula (4), específicamente un compuesto aromático dihidroxílico monocíclico o policíclico C_{6-24} opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_{1-8} , de 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, por ejemplo un compuesto de bisfenil de fórmula (11):
35

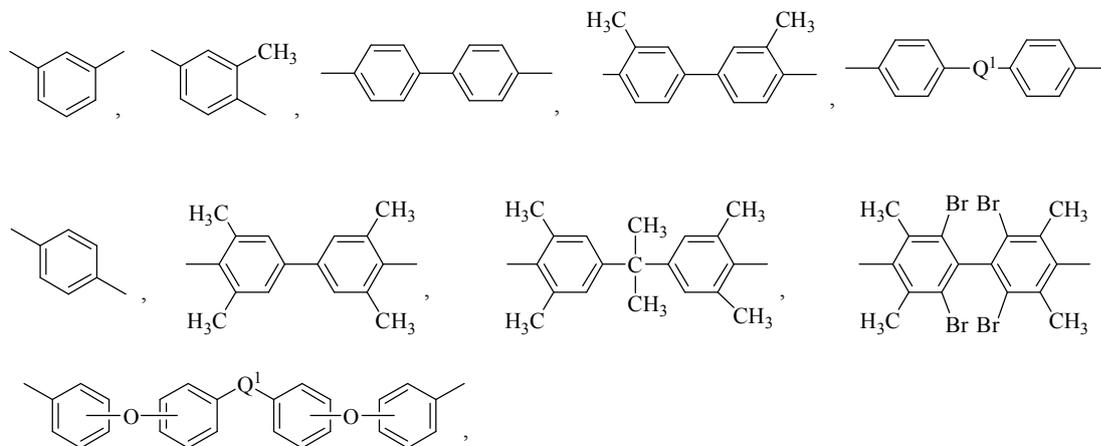


en la que R^a , R^b y X^a son tal como se ha descrito en la fórmula (3). En una realización específica puede usarse el compuesto dihidroxílico correspondiente a la fórmula (4a). Puede usarse el compuesto 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano ("bisfenol A" o "BPA").

- 40 La polimerización se realiza en presencia de una sal de metal alcalino de un compuesto aromático monohidroxílico de fórmula (12).



C_yH_{2y-} , en la que y es un número entero de 1 a 5 o un derivado halogenado de las mismas, y R es un grupo divalente que tiene la fórmula



5 y una combinación de las mismas, en las que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y-} y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_{z-}, en la que z es un número entero de 1 a 4.

10 La polimerización mediante reacción de bis(haloftalimida) (9) con una combinación de sales de metal alcalino (10) y (12) puede ser en presencia o ausencia de catalizador de transferencia de fase que es sustancialmente estable en las condiciones de reacción usadas, en particular la temperatura. Ejemplos de catalizadores de transferencia de fase para polimerización incluyen sales de hexaalquilguanidinio y á,ü-bis(pentaalquilguanidinio)alcano. Ambos tipos de sales pueden denominarse en el presente documento "sales de guanidinio".

15 La polimerización se realiza generalmente en presencia de un disolvente relativamente no polar, preferentemente con un punto de ebullición superior a aproximadamente 100 °C, específicamente superior a aproximadamente 150 °C, por ejemplo o-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenil-sulfona, un monoalcoxibenceno tal como anisol, veratrol, difeniléter o fenetol. Pueden mencionarse particularmente orto-diclorobenceno y anisol. Alternativamente puede usarse un disolvente aprótico polar; los ejemplos ilustrativos del mismo incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidinona (NMP).

20 La polimerización puede realizarse al menos a 110 °C, específicamente a de 150 °C a 275 °C, más específicamente a de 175 a 225 °C. A temperaturas inferiores a 110 °C, las velocidades de reacción pueden ser demasiado lentas para una operación económica. Pueden usarse presiones atmosféricas o sobreatmosféricas, por ejemplo de hasta 5 atmósferas (506,625 kPa), para facilitar el uso de altas temperaturas sin provocar que el disolvente se pierda por evaporación.

25 En una realización, la combinación de sales de metal alcalino (10) y (12) se añade al disolvente orgánico y el agua se elimina de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo. Después se añade la bis(haloftalimida) (9) y se elimina el agua de la mezcla, por ejemplo como su azeótropo, seguido por la adición de un catalizador en una solución presecada en disolvente orgánico. La eliminación de agua del sistema puede realizarse en procedimientos en lotes, semicontinuos o en continuo usando medios conocidos en la técnica tales como una columna de destilación junto con uno o varios reactores. En una realización, la mezcla de agua y líquido orgánico no polar que se destila del reactor se envía a la columna de destilación en la que el agua se elimina por la cabeza de la columna y el disolvente se recicla al reactor a una velocidad que mantenga o aumente la concentración de sólidos deseada. Otros procedimientos para eliminar el agua incluyen pasar el destilado condensado a través de un lecho secador para la adsorción química o física de agua.

35 La relación molar de la bis(haloftalimida) (9) con respecto a la sal de metal alcalino (10) puede ser de aproximadamente 1,0:0,9 a 0,9:1,0. El contenido en sólidos de la bis(haloftalimida) (9) en la polimerización puede ser del 15 al 25 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de polimerización.

Los inventores han descubierto que el uso de las cantidades anteriores de sal de metal alcalino (12) proporciona polieterimidias que tienen una combinación excelente de propiedades, en particular alto peso molecular, buena resistencia al impacto y excelente fluidez.

40 En particular, las polieterimidias tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) superior o igual a 43.000 daltons, o superior a 45.000, o superior a 50.000. Las polieterimidias pueden tener también un Mw de hasta 150.000 daltons. El Mw puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En algunas realizaciones, el peso molecular puede ser superior o igual a de 43.000 a 60.000 daltons. En otras realizaciones, el peso molecular puede ser superior o igual a de 43.000 daltons a 150.000 daltons, 140.000 daltons, 130.000 daltons, 120.000 daltons, 110.000 daltons, 90.000 daltons, 80.000 daltons, 70.000 daltons, 60.000 daltons o 50.000 daltons. Todas las combinaciones que comprenden lo anterior se contemplan específicamente, por ejemplo, de 43.000 a 90.000 daltons, o de 45.000 a 80.000 daltons, o de 45.000 a 70.000 daltons.

45 Las polieterimidias también tienen un índice de fluidez en fundido superior a 22 gramos por 10 minutos (g/10 min), determinado mediante el ensayo de la American Society for Testing Materials (Asociación Estadounidense para Ensayos de Materiales) (ASTM) D 1238 a 337 °C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg). Por ejemplo, el índice de

fluidez en fundido puede ser de 0,1 a un valor inferior o igual a 22 a 60 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg. En otras realizaciones, nuestras polieterimidadas tienen un índice de fluidez en fundido de más de 0 g/10 min a 22 g/10 min, 21 g/10 min, 20 g/10 min, 19 g/10 min, 18 g/10 min, 17 g/10 min, 16 g/10 min, 15 g/10 min, 14 g/10 min, 13 g/10 min, 12 g/10 min, 11 g/10 min, 10 g/10 min, 9 g/10 min, 8 g/10 min, 7 g/10 min, 6 g/10 min, 5 g/10 min, 4 g/10 min, 3 g/10 min, 2 g/10 min, 1 g/10 min, 0,9 g/10 min, 0,8 g/10 min, 0,7 g/10 min, 0,6 g/10 min, 0,5 g/10 min, 0,4 g/10 min, 0,3 g/10 min, 0,2 g/10 min, 0,1 g/10 min, cada uno medido mediante el ensayo ASTM D 1238 a 337 °C, usando un peso de 6,7 kilogramos (kg)).

Las polieterimidadas también tienen una buena resistencia al impacto, en particular una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C. En otras realizaciones, las polieterimidadas tienen una resistencia al impacto Izod sin entalladura que varía desde más de 1335 J/m hasta un valor inferior o igual a 2670 J/m, inferior o igual a 2340 J/m, inferior o igual a 2135 J/m, inferior o igual a 2080 J/m, inferior o igual a 2025 J/m, inferior o igual a 1970 J/m, inferior o igual a 1915 J/m, inferior o igual a 1860 J/m, inferior o igual a 1805 J/m, inferior o igual a 1750 J/m, inferior o igual a 1695 J/m, inferior o igual a 1640 J/m, inferior o igual a 1585 J/m, inferior o igual a 1530 J/m, inferior o igual a 1475 J/m, inferior o igual a 1420 J/m, inferior o igual a 1365 J/m determinada en cada caso según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C

Las polieterimidadas también pueden tener una temperatura de transición vítrea superior a 180 °C, específicamente de 200 °C a 500 °C, medida usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) mediante el ensayo de ASTM D3418. En algunas realizaciones, la poliimida, en particular una polieterimida, tiene una temperatura de transición vítrea (Tv) de 240 a 350 °C.

Como una característica adicional no esperada, las polieterimidadas han reducido los niveles de materiales residuales, en particular de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual. La presencia de dichos materiales residuales puede reducir la Tv de la polieterimida, reduce la resistencia al impacto, reduce la fluidez o afecta negativamente a otras propiedades de las polieterimidadas, tales como su carácter incoloro, o reduce el brillo del artículo fabricado a partir de la polieterimida.

De este modo, las polieterimidadas pueden tener un contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual inferior al 0,05 % en peso, inferior al 0,04 % en peso, inferior al 0,03 % en peso, inferior al 0,02 % en peso o inferior al 0,01 % en peso, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Además, o alternativamente, las polieterimidadas pueden tener un contenido total de bis(haloftalimida) residual inferior a 600 partes por millón en peso (ppm), inferior a 500 ppm, inferior a 400 ppm o inferior a 300 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Además, o como alternativa, las polieterimidadas pueden tener un contenido de cloruro inferior a 3000 ppm, inferior a 2500 ppm, inferior a 2000 ppm o inferior a 1000 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Además, o alternativamente, las polieterimidadas pueden tener del 0,5 al 4 por ciento en peso de un compuesto sustituyente aromático monohidroxílico, es decir, un resto del compuesto aromático monohidroxílico, sobre la base del peso total de la polieterimida. El sustituyente forma el grupo terminal de las polieterimidadas.

En otra realización, las polieterimidadas tienen un nivel de depósitos bajo durante el moldeo, lo que da como resultado una fabricación más eficaz y mejoras en los artículos fabricados a partir de las polieterimidadas. Sin vincularse a ninguna teoría, altos niveles de materiales residuales dan como resultado un fenómeno no deseado denominado "formación de depósitos" durante el moldeo. En la formación de depósitos, los compuestos de peso molecular bajo migran al exterior de la polieterimida y se depositan en la superficie del molde durante el moldeo. Dichos depósitos deben eliminarse del molde, interrumpiendo el proceso de fabricación. Los depósitos también estropean la apariencia superficial del artículo moldeado. La formación de depósitos es especialmente indeseable cuando se desean superficies lisas con brillo, por ejemplo cuando la superficie se va a metalizar para formar un acabado liso de espejo.

De este modo, en una realización, la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un molde a 100 °F (37,8 °C) que tiene las dimensiones de 12,7 x 15,2 x 0,4 cm. Alternativamente, o adicionalmente, la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un 177 °C Dynatup que tiene las dimensiones de 101,6 mm de diámetro y 3,175 mm de espesor.

Las polieterimidadas pueden formularse para proporcionar una amplia variedad de composiciones de polieterimida para la fabricación de artículos. Las composiciones de polieterimida pueden comprender opcionalmente de forma adicional una carga, incluidas una carga de refuerzo, una carga en partículas, una nanocarga o una combinación de las mismas. La carga puede ser una carga de refuerzo, por ejemplo una carga plana, similar a placa y/o fibrosa. Típicamente, la carga plana, similar a placa tiene una longitud y anchura al menos diez veces mayor que su espesor, siendo el espesor de 1 a 1.000 micrómetros. Ejemplos de cargas de refuerzo de este tipo incluyen copos de vidrio, mica, carburo de silicio en copos, diboruro de aluminio, copos de aluminio y copos de acero; wollastonita, incluida wollastonita tratada superficialmente; carbonato de calcio, incluidos creta, piedra caliza, marbol y carbonatos de calcio precipitado sintético, generalmente en forma de partículas molidas; talco, incluido talco fibroso, modular, en forma de agujas y de laminar; caolín, incluido caolín duro, blando, calcinado, y caolín que comprende diversos recubrimientos conocidos en la técnica para facilitar la compatibilidad con el polímero de la matriz polimérica; mica y feldespato.

Los ejemplos de cargas de refuerzo también incluyen cargas fibrosas tales como fibras inorgánicas cortas, cargas de fibras minerales naturales, fibras monocristalinas, fibras de vidrio, fibras cerámicas y cargas fibrosas de refuerzo orgánicas. Las fibras inorgánicas cortas incluyen vidrio de borosilicato, fibras de carbono y las derivadas de las mezclas que comprenden al menos uno de entre silicatos de aluminio, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio y sulfato de calcio hemidratado. Las fibras monocristalinas o triquitos incluyen carburo de silicio, alumina, carburo de

boro, hierro, níquel y fibras monocristalinas de cobre. También pueden usarse fibras de vidrio incluyen fibras de vidrios tales como vidrios E, ECR, S y NE y cuarzo y similares.

Dichas cargas de refuerzo pueden proporcionarse en forma de fibras monofilamentosas o multifilamentosas y pueden usarse solas o en combinación con otros tipos de fibra, a lo largo de, por ejemplo, construcciones de tejido conjunto o núcleo/funda, lado a lado, de tipo naranja o matriz y fibrilares, o mediante procedimientos conocidos por el experto en la técnica de fabricación de fibras. Las estructuras tejidas conjuntamente típicas incluyen fibra de vidrio-fibra de carbono, fibra de carbono-fibra de poliimida aromática (aramida) y fibra de poliimida aromática-fibra de vidrio. Las cargas fibrosas pueden suministrarse en forma de, por ejemplo, mechas, refuerzos fibrosos tejidos tales como tejidos a 0-90 grados, refuerzos fibrosos no tejidos tales como esteras de hebra continuas, esteras de hebra cortada, tejidos, papeles y fieltros y refuerzos, trabajos y trenzas tejidos en tres dimensiones.

Las fibras de refuerzo pueden tener un diámetro de 5 a 25 micrómetros, específicamente diámetros de 9 a 15 micrómetros. En la preparación de composiciones de moldeo es conveniente el uso de fibras de refuerzo tales como fibras de vidrio en forma de hebras cortadas de 3 milímetros a 15 milímetros de longitud. En artículos moldeados a partir de estas composiciones, por otra parte, se encontrarán típicamente longitudes más cortas debido a que durante la composición puede tener lugar una fragmentación considerable. Pueden usarse combinaciones de cargas fibrosas rígidas con cargas planas, similares a placas, por ejemplo, para reducir la urdimbre del artículo moldeado.

En algunas aplicaciones puede ser deseable tratar la superficie de la carga con un agente de acoplamiento químico para mejorar la adhesión al polímero termoplástico en la composición. Los ejemplos de agentes de acoplamiento útiles son alcoxisilanos y alcoxircirconatos. Son especialmente útiles alcoxisilanos amino-, epoxy-, amida- o tiofuncionales. Los recubrimientos de fibra con una estabilidad térmica alta son preferentes para prevenir la descomposición del recubrimiento, que puede dar como resultado la generación de espuma o de gas durante el procesamiento a las temperaturas de fusión altas requeridas para moldear las composiciones formando piezas moldeadas.

La cantidad de cargas de refuerzo usada en la composición de polieterimida puede variar ampliamente, y es la cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas y de resistencia a la llama deseadas. En algunos casos, la carga de refuerzo está presente en una cantidad de más del 10 al 60 % en peso, más específicamente del 15 al 40 % en peso, e incluso más específicamente del 20 al 35 % en peso sobre la base del peso total de la composición. En una realización no hay, o no hay sustancialmente, presencia de carga de relleno.

La composición de polieterimida puede comprender opcionalmente también uno o varios de otros tipos de cargas en partículas. Los ejemplos de cargas en partículas incluyen sílice en polvo, tal como sílice condensada y sílice cristalina, nitruro de boro en polvo y silicato de boro en polvo; alumina y óxido de magnesio (o magnesia); esferas de silicato; polvo de combustión cenosferas; aluminosilicatos (armoesferas); arena de sílice natural; cuarzo, cuarcita; perlita; trípoli; tierra de diatomeas; sílice sintética y combinaciones de las mismas. Todas las cargas mencionadas pueden tratarse superficialmente con silanos para mejorar la adhesión y la dispersión que el polímero o la matriz polimérica. Cuando está presente, la cantidad de carga en partículas adicional en la composición de polieterimida puede variar ampliamente, y es la cantidad eficaz para proporcionar las propiedades físicas y de resistencia a la llama deseadas. En algunos casos, la carga en partículas está presente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, más específicamente del 5 al 30 % en peso, e incluso más específicamente del 5 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. Alternativamente, en algunas realizaciones, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de cargas y en algunas situaciones, no existen cantidades detectables de cargas, es decir, las cargas están sustancialmente ausentes o ausentes de las composiciones. En consecuencia, en algunos casos, la carga en partículas está presente en una cantidad del 0 % en peso a una cantidad que es inferior o igual a una cantidad seleccionada de entre el 80 % en peso, el 75 % en peso, el 70 % en peso, el 65 % en peso, el 60 % en peso, el 55 % en peso, el 50 % en peso, el 45 % en peso, el 40 % en peso, el 35 % en peso, el 30 % en peso, el 25 % en peso, el 20 % en peso, el 15 % en peso, el 10 % en peso, el 5 % en peso y el 1 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

Pueden añadirse nanocargas para una diversidad de fines, y se caracterizan porque su dimensión más larga promedio tiene de 0,5 a 100 nanómetros. Las nanocargas pueden estar derivadas de cualquiera de los materiales anteriores para cargas de refuerzo o cargas en partículas, por ejemplo, nanocargas que comprenden alúmina bohemita (sintética), carbonato de calcio, materiales cerámicos, negro de carbón, nanotubos de carbono, fibras de carbono, celulosa, arcilla activada, arcilla natural (de mina, refinada y tratada), arcilla sintética, organoarcillas, fibras naturales, oro, grafitos, caolines, hidróxido de magnesio, mica, arcilla montmorillonita, poliorganosiloxanos (POSS), sílice, plata, talco, organotitanatos, titania, wollastonita, óxido de cinc, organocirconatos y circonia. Puede usarse una combinación de los anteriores. En algunos casos, la nanocarga está presente en una cantidad del 0,1 al 50 % en peso, más específicamente del 1 al 30 % en peso, e incluso más específicamente del 1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. Alternativamente, en algunas realizaciones, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de nanocargas y en algunas situaciones, no existen cantidades detectables de cargas, es decir, las cargas están sustancialmente ausentes o ausentes de las composiciones. En consecuencia, en algunas realizaciones, la nanocarga está presente en una cantidad del 0 % en peso a una cantidad que es inferior o igual al 50 % en peso, el 45 % en peso, el 40 % en peso, el 35 % en peso, el 30 % en peso, el 25 % en peso, el 20 % en peso, el 15 % en peso, el 10 % en peso, el 5 % en peso y el 1 % en peso, cada una sobre la base del peso total de la composición.

Las composiciones de polieterimida pueden incluir diversos aditivos que se incorporan de forma ordinaria a las composiciones poliméricas de este tipo, con la condición de que los aditivos se selecciona de modo que no afecten de forma significativamente adversa a las propiedades deseadas de la composición. Los ejemplos de aditivos incluyen catalizadores, modificadores de impacto, cargas, antioxidantes, estabilizantes térmicos, fotoestabilizantes, aditivos absorbentes de la luz ultravioleta (UV), inactivadores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, aditivos de efecto visual tales como colorantes, pigmentos y aditivos de efecto lumínico, retardantes de llama, agentes antigoteo y estabilizantes de la radiación. Pueden usarse combinaciones de

aditivos, por ejemplo una combinación de un estabilizante de calor, un agente de liberación de molde y opcionalmente un estabilizante de luz ultravioleta. En general, los aditivos se usan en las cantidades que se sabe generalmente que son eficaces. Los aditivos anteriores (excepto algunas cargas) están presentes, generalmente, en una cantidad del 0,005 al 20 % en peso, específicamente del 0,01 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. Alternativamente, en algunas realizaciones, nuestras composiciones no contienen cantidades apreciables de aditivos y en algunas situaciones, no existen cantidades detectables de cargas, es decir, las cargas están sustancialmente ausentes o ausentes de las composiciones. En consecuencia, los aditivos anteriores (excepto algunas cargas) pueden estar presentes en una cantidad del 0 a una cantidad menor o igual que una cantidad seleccionada de entre el 20 % en peso, el 19 % en peso, el 18 % en peso, el 17 % en peso, el 16 % en peso, el 15 % en peso, el 14 % en peso, el 13 % en peso, el 12 % en peso, el 11 % en peso, el 10 % en peso, el 9 % en peso, el 8 % en peso, el 7 % en peso, el 6 % en peso, el 5 % en peso, el 4 % en peso, el 3 % en peso, el 2 % en peso, el 1 % en peso y el 0,0001 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. En otra realización, no hay presencia de una cantidad apreciable de ningún aditivo excepto de un estabilizante de calor, un agente de liberación de molde y opcionalmente un estabilizante de luz ultravioleta en las composiciones. En otra realización más, no hay presencia de una cantidad detectable de ningún aditivo excepto de un estabilizante de calor, un agente de liberación de molde y opcionalmente un estabilizante de luz ultravioleta en las composiciones.

Los antioxidantes adecuados pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosfonitos y fenoles impedidos o mezclas de los mismos. Los estabilizantes que contienen fósforo que incluyen fosfitos de triarilo y fosfonatos de arilo son aditivos útiles. También pueden no tener núcleo compuestos que contienen fósforo difuncional. Los estabilizantes preferentes pueden tener un peso molecular superior a 300. Algunos ejemplos de compuestos son fosfito de tris-di-terc-butilfenilo, disponible de Ciba Chemical Co. como IRGAFOS 168 y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol disponible comercialmente de Dover Chemical Co. como DOVERPHOS S-9228.

Los ejemplos de fosfitos y fosfonitos incluyen: fosfito de trifenilo, fosfitos de difenil alquilo, fosfitos de fenil dialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de distearil pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisodocil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisodociloxi-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tristearil-sorbitol, difosfito de tetrakis(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4'-bifenileno, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilo, 2,2',2"-nitriro[trietil fosfito de tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)], fosfito de 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo) y 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

También se contemplan combinaciones que comprenden más de un compuesto organofosforado. Cuando se usan en combinación, los compuestos organofosforados pueden ser del mismo tipo de distintos tipos. Por ejemplo, una combinación puede comprender dos fosfitos o una combinación puede comprender un fosfito y un fosfonito. En algunas realizaciones, son útiles los estabilizantes que contienen fósforo con un peso molecular superior a 300. Los estabilizantes que contienen fósforo, por ejemplo un fosfito de arilo, están presentes generalmente en la composición en una cantidad del 0,005 al 3 % en peso, específicamente del 0,01 al 1,0 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

También pueden usarse fenoles impedidos como antioxidantes, por ejemplo monofenoles alquilados y bisfenoles o polifenoles alquilados. Los ejemplos de monofenoles alquilados incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-(alfa-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-dioctadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol; nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-dinonil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos. Los ejemplos de alquilideno bisfenoles incluyen 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilénbis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilénbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilénbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidénbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilénbis[6-(alfa-metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilénbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilénbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilen glicol bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-N-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano y mezclas de los mismos.

El compuesto de fenol impedido puede tener un peso molecular superior a 300 g/mol. El peso molecular puede ayudar a retener el resto de fenol impedido en la masa fundida del polímero a temperaturas de procesamiento altas, por ejemplo superiores a 300 °C. Los estabilizantes de fenol impedido están presentes generalmente en la composición en una cantidad del 0,005 al 2 % en peso, específicamente del 0,01 al 1,0 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

Los ejemplos de agentes de liberación de molde incluyen ácidos carboxílicos tanto alifáticos como aromáticos y sus ésteres alquílicos, por ejemplo, ácido estearico, ácido behénico, tetraestearato de pentaeritritol, triestearato de glicerina y diestearato de etilenglicol. Las poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y homopolímeros y copolímeros de poliolefina similares también pueden usarse como agentes de liberación de molde. Los agentes de liberación de molde están presentes típicamente en la composición del 0,05 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición, específicamente del 0,1 al 5 % en peso. Los agentes de liberación de molde tendrán un peso molecular alto, típicamente superior a 300, para evitar pérdidas del agente de liberación de la mezcla polimérica fundida durante del proceso de fundido.

En particular, puede añadirse una poliolefina opcional para modificar las características de resistencia química y las características de liberación de molde de la composición. Pueden usarse homopolímeros tal como polietileno, polipropileno, polibuteno por separado o en combinación. Puede añadirse polietileno como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno ramificado. También pueden usarse poliolefinas en forma copolimérica con compuestos que contienen radicales de ácido carbónico tales como ácido maleico o ácido cítrico o sus anhídridos, compuestos ácidos que contiene radicales de ácido acrílico tales como éster de ácido acrílico y similares, así como combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Cuando está presente, la poliolefina, en particular la HDPE, se usa en una cantidad de más del 0 al 10 % en peso, específicamente del 0,1 al 8 % en peso, más específicamente del 0,5 al 5 % en peso, todas sobre la base del peso total de la composición.

En algunas realizaciones, las composiciones de polieterimididas pueden incluir adicionalmente al menos un polímero adicional. Los ejemplos de dichos polímeros adicionales incluyen, pero no están limitados a, PPSU (polifenilensulfona), polieterimididas, PSU (polisulfona), PPET (polifeniléneter), PFA (perfluoroalcoxi-alcano), MFA (co-polímero de TFE tetrafluoroetileno y PFVE viniléter perfluorado), FEP (polímeros fluorados de etileno-propileno), PPS (poli(sulfuro de fenileno)), PTFE (politetrafluoroetileno), PA (poliamida), PBI (polibencimidazol) y PAI (poli(amida-imida)), poli(étersulfona), poli(arirsulfona), polifenileno, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, así como mezclas y copolímeros de los mismos. Cuando está presente el polímero se usa en una cantidad de más del 0 al 20 % en peso, específicamente del 0,1 al 15 % en peso, más específicamente del 0,5 al 10 % en peso, todas sobre la base del peso total de la composición. En una realización, no está presente en la composición otro polímero distinto a la polieterimida tal como se describe en el presente documento.

También pueden estar opcionalmente presentes colorantes tales como pigmentos y/o aditivos de tintes. Los pigmentos útiles pueden incluir, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos tales como óxido de cinc, dióxido de titanio, óxidos de hierro o similares; sulfuros tales como sulfuros de cinc o similares; aluminatos; sulfosilicatos, sulfatos, cromatos de sodio o similares; negros de carbono; ferritas de cinc; azul ultramarino; pigmentos orgánicos tales como pigmentos azoicos, di-azoicos, quinacridonas, perilenos, ácidos naftalentetracarboxílicos, flavantronas, isoindolinonas, tetracloroisoindolinonas, antraquinonas, entronas, dioxazinas, ftalocianinas y lacas azoicas; Pigment Red 101, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 202, Pigment Violet 29, Pigment Blue 15, Pigment Blue 60, Pigment Green 7, Pigment Yellow 119, Pigment Yellow 147, Pigment Yellow 150 y Pigment Brown 24; o combinaciones que comprenden al menos uno de los pigmentos anteriores. Los pigmentos se usan generalmente en una cantidad del 0 al 10 % en peso, específicamente del 0 al 5 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. En algunos casos, cuando se desea un impacto mejorado los pigmentos tales como dióxido de titanio tendrán un tamaño de partícula promedio de menos de 5 micrómetros.

Las composiciones de polieterimida también pueden incluir opcionalmente un fluoropolímero en una cantidad eficaz para proporcionar propiedades antigoteo u otras propiedades beneficiosas a la composición polimérica. En un caso el fluoropolímero están presente en una cantidad del 0,01 al 5,0 % en peso de la composición. Los ejemplos de fluoropolímeros adecuados y procedimientos para fabricar dichos polímeros se establecen, por ejemplo, en los documentos de patente de Estados Unidos N.º 3.671.487, 3.723.373 y 3.383.092. Los fluoropolímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o varios monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo, $CF_2=CF_2$, $CHF=CF_2$, $CH_2=CF_2$ y $CH_2=CHF$ y fluoropropilenos tales como, por ejemplos, $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CH=CH_2$, $CF_3CF=CHF$, $CHF_2CH=CHF$ y $CF_3CF=CH_2$.

También pueden usarse copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de dos o más monómeros alfa-olefínicos fluorados, por ejemplo poli(tetrafluoroetileno-hexafluoroetileno), así como copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de uno o varios monómeros fluorados y uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados que pueden copolimerizarse con monómeros fluorados tales como copolímeros de poli(tetrafluoroetileno-etileno-propileno). Los monómeros monoetilénicamente insaturados no fluorados adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros alfa-olefínicos tales como monómeros de etileno, propileno, buteno, acrilato tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo y similares con homopolímeros de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) preferentes. El fluoropolímero puede estar premezclado de algún modo con un polímero tal como un policarbonato aromático o polímero de poliimida. Por ejemplo, una dispersión acuosa de fluoropolímero y un polímero de policarbonato puede precipitarse con vapor para formar un concentrado de fluoropolímero para su uso como aditivo inhibidor del goteo en composiciones de polímeros termoplásticos, tal como se divulga, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos N.º 5.521.230. Alternativamente, el fluoropolímero puede estar encapsulado.

En algunos casos, se desea tener composiciones de polieterimida que estén esencialmente exentas de bromo y cloro. "Esencialmente exentas" de bromo y cloro significa que la composición tiene menos del 3 % en peso de bromo y cloro, y en otras realizaciones, menos del 1 % en peso de bromo y cloro en peso de la composición. En otras realizaciones, la composición está exenta de halógeno. "Exento de halógeno" se define como que tiene un contenido de halógeno (cantidad total de fluro, bromo, cloro y yodo) inferior o igual a 1000 partes en peso de halógeno ppm en peso de la composición total. La cantidad de halógeno puede determinarse mediante análisis químico ordinario tal como absorción atómica.

Las composiciones de polieterimida pueden prepararse mezclando los ingredientes en condiciones adecuadas para la formación de una mezcla íntima. Dichas condiciones incluyen a menudo mezclar la masa fundida en extrusoras de tipo de tornillo único o de tornillo doble, recipientes de mezcla o dispositivos de mezcla similares que pueden aplicar un cizallamiento a los componentes. Son preferentes a menudo las extrusoras de tornillo doble debido a su capacidad de mezcla más intensa y capacidad de autolimpieza con respecto a las extrusoras de tornillo único. A menudo es ventajoso aplicar un vacío a la mezcla a través de al menos un puerto de ventilación de la extrusora para eliminar impurezas volátiles de la composición. A menudo es ventajoso secar el PET y los polímeros de poliimida antes de la fusión. El proceso de fusión se realiza a menudo a de 290 a 340 °C para evitar la degradación excesiva

del polímero mientras se permite todavía una fusión suficiente para lograr una mezcla polimérica íntima exenta de componentes no fundidos. La mezcla polimérica también puede fundirse usando un filtro de vela o de pantalla de 40 a 100 micrómetros para eliminar manchas negras no deseadas u otros contaminantes heterogéneos.

5 En un ejemplo de procedimiento, los diversos componentes se disponen en un aparato de preparación por extrusión para producir una hebra continua que se enfría y después se corta en pellas. En otro procedimiento, los componentes se mezclan por mezclado en seco y después se hacen fluir a un molino y se trituran, o extruden y cortan. La composición y cualquier componente adicional también puede mezclarse y moldearse directamente, por ejemplo por inyección o técnicas de moldeo por transferencia. Preferentemente, se elimina el agua de todos los componentes en la medida de lo posible. Además, la composición se realiza para asegurar que el tiempo de residencia en la máquina es corto; la temperatura se control cuidadosamente; el calor de fricción se usa; y se obtiene una mezcla íntima entre los componentes. Las composiciones de polieterimida pueden moldearse después en cualquier equipo que se use convencionalmente para composiciones termoplásticas, tales como máquinas de moldeo por inyección de tipo Newbury o van Dorn con temperaturas de cilindro convencionales, a de 250 °C a 320 °C, y temperaturas de moldeo convenciones de 55 °C a 120 °C.

10 Las composiciones de polieterimida pueden moldearse en artículos mediante cualquier serie de procedimientos, por ejemplo, conformado, espumado, extrusión (incluida la extrusión de perfiles), termomoldeo, moldeo por hilado, o moldeo, incluidos moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo con ayuda de gases, moldeo de espuma estructural y moldeo por soplado. En una realización, un procedimiento de moldeo de un artículo comprende conformar, extrudir, moldear por soplado o moldear por inyección la composición para formar el artículo. Las composiciones de polieterimida también pueden moldearse en artículos usando procedimientos termoplásticos tales como extrusión en películas y láminas, por ejemplo colada de fusión, extrusión de película por soplado y calandrado. Pueden usarse procesos de coextrusión y laminado para formar películas o láminas de varias capas de materiales compuestos. Cuando se hilan formando fibras, las fibras pueden tejerse o enredarse para proporcionar un tejido, por ejemplo una tela tejida o un fieltro.

25 Debido a que las composiciones de polieterimiditas tienen una combinación de propiedades útiles, son útiles en muchas aplicaciones. La excelente rigidez y recuperación de la flexión, por ejemplo, que nuestras composiciones de polieterimida pueden mostrar, hace que nuestras composiciones de polieterimida sean adecuadas para el diseño de piezas de encaje, mecanismos de resorte y tensores. La excelente fluidez es especialmente útil para la fabricación de artículos moldeados que tienen una forma de espesor de 1 a 5 milímetros. De este modo, en algunas realizaciones, un artículo comprende la composición de polieterimida. Los ejemplos de aplicaciones para los artículos incluyen: aplicaciones de servicio de comidas, aplicaciones de servicio médico, por ejemplo, procedimientos médicos, iluminación, lentillas, gafas, ventanas, envueltas, cubiertas de seguridad y similares. La alta fluidez permite que la composición se moldee en piezas intrincadas con formas complejas y/o secciones delgadas y longitudes de flujo prolongado. Los ejemplos de otros artículos incluyen, pero sin estar limitados a, utensilios de cocina, dispositivos médicos, bandejas, placas, asideros, cascos, jaulas para animales, conectores eléctricos, cubiertas para equipos eléctricos, piezas de motor, piezas de motor de automoción, bolsas y reflectores para iluminación, piezas de motores eléctricos, equipos de distribución de energía eléctrica, equipos de comunicación, ordenadores y similares, incluidos dispositivos que se han moldeado en conectores de cables eléctricos. Las composiciones de polieterimiditas también pueden fabricarse en películas o láminas, así como en componentes de sistemas laminados. La lámina puede ser una lámina de espuma, de papel o de tejido. Los artículos incluyen, por ejemplo, fibras huecas, tubos huecos, fibras, láminas, películas, láminas de varias capas, películas de varias capas, piezas moldeadas, perfiles extrudidos, piezas recubiertas y espumas: ventanas, portaequipajes, paneles de pared, piezas de sillas, paneles de iluminación, difusores, persianas, mamparas, lentillas, tragaluces, dispositivos de iluminación, reflectores, canalizaciones, soportes de cables, conductos, tuberías, bridas para cables, recubrimientos de cables, conectores eléctricos, dispositivos de tratamiento de aire, ventiladores, rejillas, aislamientos, cubos, recipientes de almacenamiento, puertas, bisagras, manillas, lavabos, cubiertas de espejos, espejos, asientos de inodoro, colgadores, ganchos para ropa, estanterías, escaleras, pasamanos, peldaños, carros, bandejas, utensilios de cocina, equipos de servicio de comidas, equipos de comunicación y paneles instrumentales.

50 En otras realizaciones, las polieterimiditas pueden usarse como aditivos en sistemas poliméricos, así como usarse como agente endurecedor. Los ejemplos de dichos usos adicionales incluyen y no están limitados a epoxis, barnices, recubrimientos en polvo y materiales compuestos. Un barniz, por ejemplo, puede comprender la composición de polieterimida y un disolvente, por ejemplo agua, turpentina, gasolina blanca o gasolina mineral, entre otros. Pueden estar presentes otros componentes de barniz, por ejemplo un aceite secador (tal como aceite de semillas de lino, aceite de Tung o aceite de nuez, una resina (tal como una resina epoxi, acrílica, alquídica o de poliuretano) y aditivos conocidos en la técnica. Las composiciones en polvo para formar un recubrimiento en polvo pueden comprender la composición de polieterimida y el polvo del recubrimiento, que generalmente incluye el aglutinante de resina en partículas (por ejemplo un aglutinante epoxi, de poliuretano, silicona, silano o similares) y otros aditivos tales como endurecedores, aceleradores, cargas y colorantes.

60 Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción precedente, usar la presente invención. Los ejemplos siguientes se incluyen para proporcionar una guía adicional al experto en la técnica para poner en práctica las reivindicaciones. En consecuencia, estos ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna forma.

Ejemplos

Materiales

65 Los materiales de la tabla 1 se usaron o se prepararon en los ejemplos siguientes y en los ejemplos comparativos.

Tabla 1

Acrónimo	DESCRIPCION	Fuente
PA	Anhídrido ftálico	
3-CIPA	Anhídrido 3-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
4-CIPA	Anhídrido 4-cloroftálico	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
PAMI	1,3-bis[N-(ftalimido)]benceno	Ejemplos
3-CIPAMI	1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
4-CIPAMI	1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
Mono-CIPAMI	Mezcla de 1-N-(3-cloroftalimido)-3-N-(ftalimido)benceno y 1-N-(4-cloroftalimido)-3-N-(4-cloroftalimido)benceno	Ejemplos
CIPAMI	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno	Ejemplos
CIPAMI PA	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno preparado con anhídrido ftálico	Ejemplos
CIPAMI exento de PA	Mezcla de 1,3-bis[N-(3-cloroftalimido)]benceno y 1,3-bis[N-(4-cloroftalimido)]benceno preparado sin anhídrido ftálico	Ejemplos
mPD	meta-Fenileno diamina	DuPont
Na ₂ BPA	Bisfenol A, sal disódica	Ejemplos
PCP	para-Cumil fenol	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
NaPCP	para-Cumil fenol, sal sódica	Ejemplos
oDCB	orto-Diclorobenceno	Fischer
HEGCl	Cloruro de hexaetilguanidinio	Atul Ltd.
H ₃ PO ₄	Acido fosfórico	Fischer
ULTEM	Polieterimida, Mw =38,000 daltons (ULTEM 1010K)	SABIC INNOVATIVE PLASTICS
IRGAFOS 168	Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito	CIBA Specialty Chemicals
Fosfato de IRGAFOS 168	Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato	Ejemplos

Técnicas y procedimientos

Ensayos de propiedades

- 5 El peso molecular promedio en peso (Mw) del producto polimérico se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

Los contenidos residuales de CIPAMI, mono-CIPAMI y PAMI se determinaron mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC). El límite de detección fue de 25 ppm.

El cloro residual se midió mediante combustión total por cromatografía iónica y/o digestión de hexilamina.

- 10 Los grupos terminales hidroxilo y amina del polímero se identificaron y cuantificaron mediante derivatización con un reactivo de fosforilación, seguida de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo 31 (RMN de ³¹P).

El contenido de agua (humedad) de las mezclas de reacción se determinó mediante valoración de Karl-Fisher.

Para determinar el peso total de depósitos se llenó un molde de 12,7 cm x 15,2 cm al 50 % de su capacidad con polímero y se completaron 200 impactos. La temperatura del polímero inyectado fue de 700 °F (371 °C), mientras que la temperatura del molde fue de 100 °F (37,8 °C). Los materiales más volátiles presentes en el polímero forman una capa no deseada en el nivel de líquido del polímero en el molde. El peso de esta fue el peso total de depósitos.

- 5 Cuando se indique, se usó en las reacciones y polimerizaciones “oDCB seco” que tiene un contenido de humedad inferior a 10 ppm. El oDCB seco se mantuvo en una caja guante con filtros moleculares de 4 Å.

Procedimientos de síntesis

CIPAMI preparado con anhídrido ftálico (“CIPAMI PA”)

- 10 Para preparar CIPAMI en presencia de anhídrido ftálico, se hicieron reaccionar 13,9 gramos (g) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) y anhídrido ftálico (PA, 0,14 g) con m-fenilendiamina (mPD, 4,12 g) en o-diclorobenceno (oDCB, 85 ml) en un matraz de 250 ml de tres bocas equipado con un tapón y una válvula de gases. El matraz se equipó después con una varilla agitadora y soporte, adaptador de nitrógeno, y un receptor de trampa Dean Stark con un condensador de reflujo en la parte superior. Se estableció un barrido de nitrógeno moderado a través del espacio de cabeza del recipiente. La reacción se calentó después a 100 °C y después se aumento de forma gradual lentamente a 200 °C. Después de la formación del CIPAMI, determinada por análisis HPLC, se eliminó la masa de agua generada como subproducto de la reacción por reflujo usando una trampa Dean-Stark para proporcionar una suspensión de CIPAMI en oDCB. La suspensión de CIPAMI en oDCB se enfrió a temperatura ambiente y se añadió suficiente hexano a la suspensión para precipitar un sólido blanco. La mezcla se filtró para aislar el CIPAMI, y el CIPAMI se secó en atmósfera de nitrógeno a 180 °C. Se obtuvo un polvo blanco.

- 20 CIPAMI preparado sin anhídrido ftálico (“CIPAMI exento de PA”)

- 25 Para preparar CIPAMI exento de PA, se hacen reaccionar 140,5 g de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) con mPD (41,2 g) en 850 ml de o-diclorobenceno en un matraz de 1000 ml de tres bocas equipado con un tapón y una válvula de gases. El matraz se equipó después con una varilla agitadora y soporte, adaptador de nitrógeno, y un recipiente trampa Dean Stark con un condensador de reflujo en la parte superior. Se estableció un barrido de nitrógeno moderado a través del espacio de cabeza del recipiente. La reacción se calentó después a 100 °C y después se aumento de forma gradual lentamente a 200 °C. Después de la formación del CIPAMI, determinada por análisis HPLC, se eliminó la masa de agua generada como subproducto de la reacción por reflujo usando una trampa Dean-Stark para proporcionar una suspensión de CIPAMI en oDCB. Después, la suspensión de CIPAMI en oDCB se enfrió a temperatura ambiente y se añadió hexano (1000 ml) a la suspensión para precipitar un sólido blanco. La mezcla se filtró para aislar el CIPAMI, y el CIPAMI se secó en atmósfera de nitrógeno a 180 °C. Se obtuvo un polvo blanco.

Na₂BPA

- 35 Se obtuvo Na₂BPA mezclando hidróxido de sodio con bisfenol A en una relación molar de 2:1 a 70 °C en agua desmineralizada en atmósfera de nitrógeno para formar una solución. Después la solución se añadió lentamente a oDCB hirviendo en un reactor equipado con un condensador de Dean Stark hasta que la sal se suspendió en oDCB y el agua se eliminó hasta un contenido de humedad inferior a 20 ppm. El oDCB se eliminó después usando un evaporador giratorio seguido de un secado adicional por usando un dispositivo de destilación al vacío Kugelrohr a 250 °C en atmósfera de nitrógeno obteniéndose un sólido blanco. El sólido blanco obtenido se guardó en una caja de guante de nitrógeno para evitar la rehidratación y la oxidación.

- 40 NaPCP

- 45 La sal de monosodio de p-cumilfenol (NaPCP) se obtuvo mezclando 0,25 moles de hidróxido de sodio con 0,25 moles de p-cumilfenol (PCP) a 75 °C en 100 ml de agua desoxigenada en atmósfera de nitrógeno para formar una solución. Después la solución se añadió lentamente a través de un embudo de adición a oDCB hirviendo en un reactor equipado con un condensador de Dean Stark hasta que la sal se suspendió en oDCB y el agua se eliminó hasta un contenido de humedad inferior a 20 ppm. Se añadió oDCB a la suspensión hasta un peso final de 585,5 g para proporcionar una suspensión 0,1 M de NaPCP.

Procedimiento de polimerización

- 50 En los ejemplos siguientes, la polimerización se realizó en un sistema de reactor que tiene un matraz de tres bocas equipado con entrada y salida de nitrógeno y una trampa Dean-Stark con un condensador en la parte superior para eliminar restos de agua de la mezcla de reacción de CIPAMI y sal disódica de BPA antes de la adición de catalizador HEGCl (“Procedimiento de CIPAMI aislado”). Un montaje alternativo consta de un matraz de cinco bocas equipado con una sonda de temperatura interna, una trampa de Dean-Stark con un condensador en la parte superior para eliminar el agua formada durante la polimerización, una entrada de nitrógeno, un agitador mecánico y un tubo de adición con una válvula en comunicación con un segundo matraza que contiene una suspensión de Na₂BPA/NaPCP en oDCB a una concentración apropiada (“Procedimiento CIPAMI in situ”). Todas las polimerizaciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno usando oDCB como disolvente, con agitador mecánico y un baño de aceite caliente para regular la temperatura. HEGCl, un catalizador de transferencia de fase, se añadió en una cantidad del 0,6 % en peso, sobre la base de la cantidad de CIPAMI, a 180 °C, para iniciar la polimerización. Típicamente, la polimerización se realizó a un contenido en sólidos del 25 % en peso. Las polimerizaciones se continuaron hasta obtener el Mw deseada, determinada por GPC. Pueden seguirse dos procedimientos de polimerización diferentes, el “Procedimiento de CLPAMI aislado” o el “Procedimiento de CIPAMI in situ”.

- 60 En el “Procedimiento de CIPAMI aislado”, se usa el montaje de matraz de tres bocas descrito anteriormente. Se mezclaron conjuntamente monómeros puros secos en forma de polvo en las cantidades especificadas en los

Ejemplos con oDCB como disolvente, y se calentaron a 180 °C. El oDCB se recogió por destilación en una trampa Dean-Stark hasta que se observó un contenido de humedad inferior a 20 ppm. Después, se añadió HEGCl para iniciar la polimerización.

5 En el "Procedimiento CIPAMI in situ", se usa el montaje de matraz de cinco bocas descrito anteriormente. El CIPAMI se sintetizó en el matraz de cinco bocas haciendo reaccionar dos moles de anhídrido cloroftálico con un mol de mPD usando oDCB como disolvente. El agua formada se eliminó por destilación hasta que se obtuvo un contenido de humedad inferior a 20 ppm en el destilado. Después se añadió HEGCl, un catalizador de transferencia de fase, en una cantidad del 0,6 % en peso, sobre la base de la cantidad de CIPAMI. Se eliminó por destilación oDCB para confirmar que el nivel de humedad fue inferior a 20 ppm en el destilado. Después se transfirió la suspensión de Na₂BPA y NaPCP en oDCB del segundo matraz al matraz de cinco bocas usando un tubo de adición comunicado con el segundo matraz y se realizó la polimerización a 180 °C.

Ejemplos comparativos 1 y 10 y ejemplos 2-9 y 11-13

Estos ejemplos ilustran el efecto de NaPCP cuando se usa como un agente de terminación de cadena en la polimerización del contenido de CIPAMI residual en el "procedimiento de CIPAMI aislado".

15 Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI PA y 5,11 g de Na₂BPA en oDCB seco a una concentración final del 20 % de sólidos en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla. Se polimerizaron los monómeros para proporcionar 11,3 g de una polieterimida que tiene un Mw de 46650 daltons y que tiene un contenido de CIPAMI residual de 478 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 2

Se mezclaron 9,15 g de CIPAMI exento de PA y 5,62 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,1 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 12,4 g de polímero con un Mw de 45544 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 341 ppm, sobre la base del peso total del polímero.

Ejemplo 3

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,11 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,09 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 45875 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 341 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 4

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,11 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,12 g de NaPCP. Se calculó que la concentración de sólidos era del 20 %. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 47758 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 150 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 5

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,11 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,17 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en el sistema reactor como en el dibujo 1. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 45687 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 50 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

45 Ejemplo 6

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,14 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,06 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 47719 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 101 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 7

Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,14 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,07 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 44381 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 103 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 8

5 Se mezclaron 8,43 g de CIPAMI exento de PA y 5,21 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,10 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,4 g de polieterimida con un Mw de 45029 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 55 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 9

10 Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,14 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,16 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 43485 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 116 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo comparativo 10

15 Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,18 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,36 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 30884 daltons. Los residuos no eran detectables.

Ejemplo 11

20 Se mezclaron 8,59 g de CIPAMI exento de PA y 5,35 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,18 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,6 g de polieterimida con un Mw de 44907 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 55 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 12

25 Se mezclaron 8,32 g de CIPAMI exento de PA y 5,18 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,12 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 11,3 g de polieterimida con un Mw de 48416 daltons. El CIPAMI residual no era detectable.

30 **Ejemplo 13**

35 Se mezclaron 6,32 g de CIPAMI exento de PA y 3,93 g Na₂BPA en oDCB seco y se añadieron 0,10 g de NaPCP. Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 180 °C y después se añadió catalizador HEGCl a la mezcla y la polimerización se completó para proporcionar 8,6 g de polieterimida con un Mw de 41396 daltons que tenía un contenido de CIPAMI residual de 47 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Resultados

40 El Mw final de la polieteramida, el % molar de exceso de CIPAMI usada, la relación final de los grupos terminales reactivos –ONa con respecto a –Cl, y la cantidad de CIPAMI residual en la polieterimida se resumen en la tabla 2. “Exceso de CIPAMI” es el porcentaje en moles de CIPAMI en exceso usado en la reacción respecto a los moles de Na₂BPA. “ONa/Cl” es la relación molar de grupos fenoxido (de Na₂BPA y NaPCP, si está presente) con respecto a cloruro (del CIPAMI). “NaPCP (% molar)” era el porcentaje en moles de NaPCP sobre la base de moles de CIPAMI.

Tabla 2.

Ej.	Exceso de CIPAMI (% molar)	ONa/Cl	NaPCP (% molar)	Peso molecular (daltons)	CIPAMI residual (ppm)
1*	1,45	0,986	0	46550	478
2	1,45	0,996	2,01	45544	341
3	1,45	0,996	2,01	45875	341
4	1,45	0,999	2,72	47758	150
5*	1,45	1,004	3,73	45687	50
6	0,87	0,999	1,45	47719	101
7	0,87	0,999	1,63	44381	103

(continuación)

8	0,87	1,002	2,20	45029	55
9	0,87	1,009	3,64	43485	116
10*	0,10	1,039	8,08	30884	ND**
11	0,06	1,019	3,91	44907	55
12	0,10	1,012	2,70	48416	ND**
13	0,22	1,013	3,02	41396	47

* Ejemplo comparativo

** Ninguno detectado (menos de 25 ppm)

Discusión

- 5 La comparación del Ejemplo Comparativo 1 con otros ejemplos muestra que la presencia de NaPCP se reduce a un contenido CIPAMI residual. La comparación de los Ejemplos Comparativos 2 y 3 con el Ejemplo Comparativo 5 muestra que en un % molar de exceso de CIPAMI y Mw constantes de la polieterimida, el contenido de CIPAMI residual se redujo aumentando el % molar de NaPCP. La comparación del Ejemplo Comparativo 3 con los Ejemplos Comparativos 8 y 11 muestra que a una cantidad de NaPCP constante, y un % molar más reducido de exceso de CIPAMI, el contenido de CIPAMI residual se redujo, mientras que el Mw se mantuvo constante.

Estos resultados mostraron que el PCP es un agente de terminación de cadena eficaz y no es necesario un exceso grande de CIPAMI para controlar el Mw. El Ejemplo Comparativo 10 muestra que una cantidad grande de NaPCP actuará como grupo caperuza terminal de los grupos terminales reactivos cloruro de las cadenas de polieterimida en crecimiento en la medida en que no se obtenga el Mw deseado de 43.000 daltons o superior.

15 **Ejemplos 14-16**

Los ejemplos 14-16 ilustran el efecto de NaPCP cuando se usa como un agente de terminación de cadena en la polimerización del contenido de CIPAMI residual en el "procedimiento de CIPAMI in situ".

Ejemplo 14

- 20 En un primer reactor se suspendieron 8,32 g de CIPAMI exento de PA en oDCB seco y se calentó a 180 °C; después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión en oDCB que contenía 5,06 g de Na₂BPA, 0,2 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125 °C con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue inferior a 20 ppm en la fase vapor, determinado mediante análisis de Karl-Fisher del condensado), la suspensión del segundo reactor se transfirió al primer reactor aplicando una sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tiene lugar en 20-30 minutos. Se completó la polimerización y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con una Mw de 41396 daltons que tiene un contenido de CIPAMI residual de 52 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 15

- 30 En un primer reactor se suspendieron 8,32 g de CIPAMI exento de PA en oDCB seco y se calentó a 180 °C; después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión en oDCB que contenía 5,17 g de Na₂BPA, 0,19 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125 °C con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue inferior a 20 ppm en la fase vapor, la suspensión del segundo reactor se transfirió al primer reactor aplicando sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tiene lugar en 20-30 minutos. Se completó la polimerización y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con una Mw de 48264 daltons que tiene un contenido residual inferior a 50 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplo 16

- 40 En un primer reactor se suspendieron 8,32 g de CIPAMI exento de PA en oDCB seco y se calentó a 180 °C; después se añadieron 0,05 g de catalizador HEGCl. En un segundo reactor, una suspensión en oDCB que contenía 5,11 g de Na₂BPA, 0,18 g de NaPCP y oDCB seco se mantuvo a 125 °C con agitación magnética en atmósfera de nitrógeno. Cuando el contenido de humedad del primer reactor fue inferior a 20 ppm en la fase vapor, la suspensión del segundo reactor se transfirió al primer reactor aplicando sobrepresión de nitrógeno al segundo reactor. La transferencia tiene lugar en 20-30 minutos. Se completó la polimerización y se obtuvieron 11,3 g de polieterimida con una Mw de 43875 daltons y un contenido residual inferior a 50 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

Ejemplos 17A-17D y ejemplos comparativos 17A-17D

- 45 El Ejemplo 17 ilustra la preparación y propiedades de una composición polimérica fabricada combinando los tres polímeros de los Ejemplos 17A, 17B y 17C, fabricada en ausencia de PA y en presencia de una NaPCP durante la polimerización según la invención. El Ejemplo Comparativo 17 ilustra la preparación y propiedades de una composición polimérica comparativa fabricada combinando los tres polímeros de los Ejemplos Comparativos 17A,

17B y 17C, fabricada en presencia de PA y en ausencia de una NaPCP durante la polimerización.

Ejemplo 17A

5 Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) en un reactor polimérico con 860 kg de oDCB y se calentó a 165 °C. Después se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez se hubo formado el CIPAMI, se eliminó por destilación el agua hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado era inferior a 20 ppm, determinado mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante al 18 % en peso añadiendo oDCB nuevo para compensar el oDCB destilado. Después se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI y se destiló el oDCB para lograr un contenido de agua inferior a 20 ppm. Se transfirieron al reactor que contenía el CLPAMI 542 kg de una mezcla en suspensión que contenía 420,86 kg de oDCB, 117,18 kg de Na₂BPA y 3,96 kg de NaPCP (3,40 % p/p de NaPCP con respecto a Na₂BPA, 3,99 % molar de NaPCP con respecto a Na₂BPA) que contenía menos de 20 ppm de agua, para producir la polieterimida. El Mw final dela polieterimida fue de 45059 daltons. La polieterimida se procesó y se purificó, obteniéndose una solución al 20 % en oDCB.

Ejemplo 17B

15 Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) en un reactor polimérico con oDCB y se calentó a 165 °C. Después se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez se hubo formado el CIPAMI, se eliminó por destilación el agua hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado era inferior a 20 ppm, determinado mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante al 18 % en peso añadiendo oDCB nuevo para compensar el oDCB destilado. Después se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI y se destiló el oDCB para lograr un contenido de agua inferior a 20 ppm. Se transfirieron al reactor que contenía el CLPAMI 540,6 kg de una mezcla en suspensión que contenía 415,29 kg de oDCB, 120,88 kg de Na₂BPA y 4,43 kg de NaPCP (3,69 % p/p de NaPCP con respecto a Na₂BPA, 4,23 % molar de NaPCP con respecto a Na₂BPA) que contenía menos de 20 ppm de agua, para producir la polieterimida. El Mw final dela polieterimida fue de 44650 daltons. La polieterimida se procesó y se purificó, obteniéndose una solución al 20 % en oDCB.

Ejemplo 17C

30 Se cargaron 347,8 libras (157,8 kg) de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) en un reactor polimérico con oDCB y se calentó a 165 °C. Después se añadieron 103 libras (46,7 kg) de mPD. Una vez se hubo formado el CIPAMI, se eliminó por destilación el agua hasta que el contenido de humedad del oDCB destilado era inferior a 20 ppm, determinado mediante valoración de Karl-Fisher. Durante la destilación, el contenido de sólidos del CIPAMI se mantuvo constante al 18 % en peso añadiendo oDCB nuevo para compensar el oDCB destilado. Después se añadieron 1,25 kg de HEGCl a la suspensión de CIPAMI y se destiló el oDCB para lograr un contenido de agua inferior a 20 ppm. Se transfirieron al reactor que contenía el CLPAMI 536,3 kg de una mezcla en suspensión que contenía 406,84 kg de oDCB, 124,74 kg de Na₂BPA y 4,72 kg de NaPCP (3,79 % p/p de NaPCP con respecto a Na₂BPA, 4,39 % molar de NaPCP con respecto a Na₂BPA) que contenía menos de 20 ppm de agua, para producir la polieterimida. El Mw final dela polieterimida fue de 44153 daltons. La polieterimida se procesó y se purificó, obteniéndose una solución al 20 % en oDCB.

Resultados

40 Los resultados se resumen en la tabla 3. “NaPCP / Na₂BPA” era la relación molar de NaPCP con respecto a Na₂BPA. “Cl / ONa” era la relación molar de grupos terminales Cl con respecto a grupos terminales fenóxido totales derivados de NaPCP y Na₂BPA. El único material residual observado fue el CIPAMI. Se midió CIPAMI en la solución de polieterimida antes de la devolatilización.

Tabla 3

	Unidades	Ex 17A	Ex 17B	Ex 17C
CIPAMI / BPA (relación molar)	–	1,005	1	1,004
NaPCP / Na ₂ BPA	(% molar)	3,998	4,226	4,397
Cl / ONa (relación molar)	–	0,99	0,98	0,98
Mw de polímero	daltons	45059	44650	44153
CIPAMI residual (en solución de polieterimida)	ppm	140	160	300

Ejemplo 17D

50 La solución polimérica de los Ejemplos 17A a 17C se desvolatiliza, se mezcla conjuntamente con un conjunto de aditivos que comprende IRGAFOS 168 y se extrude para propocionar pellas de un material compuesto de polieterimida. (Ejemplo 17D) El contenido de residuos del material compuesto de polieterimida fue 159 ppm, sobre la base del material compuesto de polieterimida. El contenido en cloruro medido por HPLC fue 2153 ppm, sobre la base del peso total del material compuesto de polieterimida. El contenido de grupos terminales OH, medido por RNM de P31, fue 330 ppm, sobre la base del peso total del material compuesto de polieterimida. Los resultados del

análisis del grupo terminal del material compuesto de polieterimida se proporcionaron en la tabla 3. Las estructuras del grupo terminal fueron las siguientes:

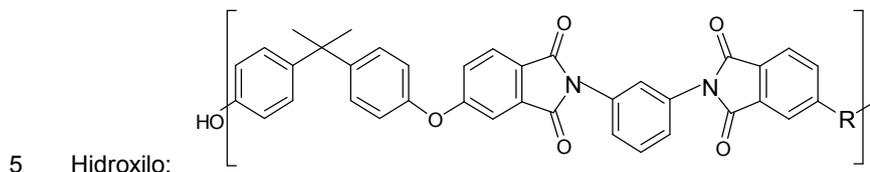
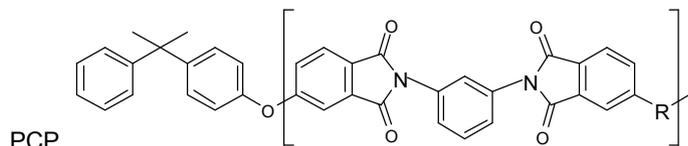
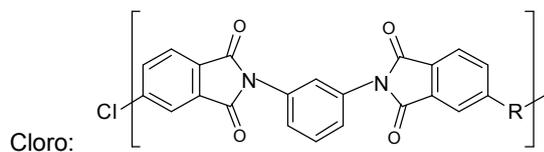


Tabla 4

Grupo terminal	Cantidad de grupos terminales (% en peso*)	Cantidad de grupos terminales (ppm por peso**)	Cantidad de grupos terminales (% en peso*)
Procedimiento	Teoretica***	Medida por HPLC	Medida por HPLC
Cloro: (MW=35)	35,7	2153	36
PCP (MW=211)	49,2	39630	53
Hidroxilo (MW=17)	13,6	322	11

* Sobre la base del 100 % en peso de grupos terminales totales.

** Sobre la base del peso del material compuesto de polieterimida.

*** Se usaron para los cálculos 330 ppm de grupos terminales OH, determinados por RMN de ³¹P.

10 Los resultados de la tabla 4 muestran que aproximadamente el 50 % de los grupos terminales del material compuesto de polieterimida se derivaron de NaPCP, lo que estaba próximo a la cantidad teórica. Estos datos muestran que el NaPCP era un agente de terminación de cadena eficaz.

Ejemplos comparativos 17A, 17B y 17C

15 La polieterimida se produjo usando el mismo procedimiento que en los Ejemplos 17A a 17C, excepto en que se usó CIPAMI PA en vez de CIPAMI, y se omitió el NaPCP. Los resultados se resumen en la Tabla 5. "PA / CIPA" era el % molar de PA sobre la base de los moles de CIPA. El contenido de monómero residual fue el total de CIPAMI y PAMI, sobre la base del peso del material compuesto de polieterimida.

Tabla 5

	Unidades	CEx 17A-2	CEx 17B-2	CEx 17C-2
PA / CIPA	(% molar)	0,91	0,92	0,81
Peso molecular	daltons	46122	42320	43379
Monómero residual	ppm	578	712	564

20 **Ejemplo Comparativo 17D**

Las soluciones poliméricas de los Ejemplos Comparativos 17A a 17C se mezclaron conjuntamente con un conjunto de aditivos que comprendían IRGAFOS 168 y se extrudieron para proporcionar pellas de un material compuesto de polieterimida usando el mismo procedimiento que se usó en el Ejemplo 17D. El contenido de monómeros residual (CIPAMI y PAMI) fue de 613 ppm, sobre la base del peso del material compuesto de polieterimida. El contenido en cloruro medido por HPLC fue 4266 ppm, sobre la base del peso total del material compuesto de polieterimida. Una comparación de los resultados del Ejemplo 17D (Tabla 4) con el Ejemplo Comparativo 17D (Tabla 5) muestra que la presencia de NaPCP en ausencia de PA durante la fabricación de la polieterimida reduce la cantidad de monómero residual, así como el contenido de grupos terminales cloro en la polieterimida.

Análisis del Ejemplo 17D, Ejemplo Comparativo 17D-2 y polieterimida comercial

Los materiales de los depósitos del material compuesto de polieterimida del Ejemplo 17D, el material compuesto de polieterimida del Ejemplo Comparativo 17D y de la polieterimida comercialmente disponible (ULTEM 1010K) se recogieron y analizaron para evaluar el contenido en fosfito IRGAFOS 168, contenido en fosfato IRGAFOS 168 (es decir, IRGAFOS 168 oxidado), contenido en PAMI, contenido en mono-CIPAMI, contenido en CIPAMI y peso total de los depósitos. Los resultados se proporcionan en la Tabla 6.

Tabla 6

Compuesto	ULTEM	CEx 17D	Ex 17D
Fosfito IRGAFOS 168 (% en peso)	34	nd	nd
Fosfato IRGAFOS 168 (% en peso)	66	40	100
PAMI (% en peso)	Nd	14	nd
Mono-CIPAMI (% en peso)	Nd	14	nd
CIPAMI (% en peso)	Nd	32	nd
Cantidad total de depósitos (mg)	1,1	1,6	0,7

* nd = ninguno detectado

Los resultados de la Tabla 6 muestran que el contenido total de depósitos fue superior cuando la cantidad de materiales residuales presentes en la polieterimida (por ejemplo, PAMI, mono-CIPAMI y CIPAMI) fue superior, como en el Ejemplo Comparativo 17D. También, el material compuesto de polieterimida del Ejemplo 17D, que estaba recubierto terminalmente con NaPCP en ausencia de PA, proporcionó el nivel de depósitos más bajo.

Ejemplo 18

El ejemplo 18 ilustra el efecto de diversos parámetros de reacción sobre el nivel de monómeros residuales en la polieterimida.

Ejemplo Comparativo 18A

Se hicieron reaccionar 23,034 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) y 0,2315 kg de PA con 7,164 kg de mPD en oDCB seco. Una vez se hubo formado el CIPAMI y el nivel de humedad fue inferior a 20 ppm en el destilado de oDCB, se añadieron 0,28 kg de HEGCl al reactor, y la mezcla se secó de nuevo hasta un contenido de agua en el destilado de oDCB inferior a 20 ppm. Después se cargaron 17,75 kg de suspensión de Na₂BPA y se realizó la polimerización siguiendo el mismo procedimiento que se usó en el Ejemplo 17. El peso molecular final de la polieterimida fue de 44.000 daltons y la polieterimida se procesó y se purificó para proporcionar una solución al 20 % de polieterimida en oDCB seco.

Ejemplo comparativo 18B

Se hicieron reaccionar 23,036 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) y 7,164 kg de mPD en oDCB seco. Una vez se hubo formado el CIPAMI y el contenido de agua en el destilado de oDCB fue inferior a 20 ppm, se añadieron 0,33 kg de HEGCl al reactor, y la mezcla se secó de nuevo hasta un contenido de agua en el destilado de oDCB inferior a 20 ppm. Después, se añadieron 17,996 kg de suspensión de Na₂BPA y el 4,25 % molar de NaPCP, sobre la base de los moles de Na₂BPA. La polimerización se realizó siguiendo el mismo procedimiento que se usó en el Ejemplo 17. El peso molecular final de la polieterimida fue de 42.000 daltons y la polieterimida se procesó y se purificó para proporcionar una solución al 20 % de polieterimida en oDCB.

Ejemplo 18C

Se hicieron reaccionar 24,0 kg de una mezcla de 3-CIPA y 4-CIPA (5:95 de relación en peso) y 7,16 kg de mPD en oDCB seco. Una vez se hubo formado el CIPAMI y el contenido de agua en el destilado de oDCB fue inferior a 20 ppm, se añadieron 0,28 kg de HEGCl al reactor, y la mezcla se secó de nuevo hasta un contenido de agua en el destilado de oDCB inferior a 20 ppm. Después, se añadieron 17,767 kg de una mezcla de Na₂BPA y el 3,66 % molar de NaPCP, sobre la base de los moles de Na₂BPA. La polimerización se realizó a una presión de 0,069 MPa en un recipiente, mientras que se aumentaba la temperatura de polimerización a 190 °C. El peso molecular final de la polieterimida fue de 44.500 daltons y la polieterimida se procesó y purificó para proporcionar una solución al 20 % de polieterimida en oDCB. Las condiciones de reacción, incluida la presión usada durante la polimerización, el contenido en monómeros residual y el peso molecular promedio en peso de las polieterimidias del Ejemplo Comparativo 18A y de los Ejemplos 18B y 18C se resumen en la tabla 7.

Tabla 7

	ONa / Cl (relación moles)	NaPCP / Na ₂ BPA (% molar)	Presión	Mw (daltons)	CIPAMI (ppm)	PAMI (ppm):
CEx 18A	0,990	0.00	Atmosférica	44000	500	170
Ex 18B	1,01	4,25	Atmosférica	42000	147	0
CEx 18C	1,00	3,66	0,069 MPa	44500	105	0

5 Los resultados presentados en la Tabla 7 muestran que la ausencia de NaPCP y la presencia de PA da como resultado un contenido de monómeros (CIPAMI y PAMI) residual total superior en la polieterimida. El Ejemplo 18C muestra que aumentar la presión durante la polimerización da como resultado una reducción adicional del contenido de monómeros residual.

10 Se realizaron análisis de depósitos para la polieterimida del Ejemplo 18B y tres polieterimidias comercialmente disponibles, ULTEM 1010 y dos polímeros ULTEM 1010 fabricados para tener un contenido de monómeros residual bajo (ULTEM Low-1 y ULTEM Low-2), cada uno de los cuales estaba disponible de SABIC Innovative Plastics. Los resultados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

Muestra	Material residual	Unidad	Ex 18B	ULTEM 1010	ULTEM Low-1	ULTEM Low-2
Pellas	IRGAFOS 168	µg/g	64	207	220	162
Pellas	Monómero residual	µg/g	7	245	0	0
Depósitos	IRGAFOS 168	µg/g	138	623	268	478
Depósitos	Monómero residual	µg/g	0	702	0	0

15 El material del depósito (palta-out) de ULTEM 1010, que incluye PA en su fabricación, tiene el contenido más alto de monómeros residuales. El Ejemplo Comparativo 18B, ULTEM Low-1 y ULTEM Low-2 no tienen ningún monómero residual en el material del depósito. El material del depósito era IRGAFOS 168 y un aditivo. Los resultados obtenidos con el Ejemplo 18B también ilustran la ventaja de las composiciones de polieterimida que tienen un contenido de monómeros residual bajo.

Ejemplos comparativos 19-23

Ejemplo comparativo 19

20 Se hicieron reaccionar 25 g de CIPAMI exento de PA con un total de 64,3 g de oDCB / suspensión de sal que contenía 16,6 g de Na₂BPA y 1,5 g de NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCI (solución al 20 % en oDCB). Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La polimerización se completó a 180 °C proporcionando 34 g de un polímero con un Mw de 9184 daltons y que tenía un contenido total de CIPAMI de 1200 ppm, sobre la base del peso total del polímero. El peso Mw era muy bajo debido a la alta cantidad de moléculas caperuza terminales (NaPCP = 10,6 % sobre la base molar con respecto a Na₂BPA).

30 Nuestros resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico (NaPCP) en una cantidad del 10,6 %, el peso molecular de los polímeros resultantes era sustancialmente inferior a 43.000 daltons. Además, se obtuvo una cantidad de materiales residuales relativamente alta. La cantidad de materiales residuales es anormalmente alta debido al bajo Mw del polímero.

Ejemplo comparativo 20

35 Se hicieron reaccionar 25 g de CIPAMI exento de PA con un total de 64,3 g de oDCB / suspensión de sal que contenía 16,6 g de Na₂BPA y 2,2 g de NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCI (solución al 20 % en oDCB). Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La polimerización se completó a 180 °C proporcionando 34 g de una masa polimérica con un Mw inferior a 7500 daltons y que tenía un contenido total de CIPAMI superior a 500 ppm, sobre la base del peso total del polímero. El peso Mw era muy bajo debido a la alta cantidad de moléculas caperuza terminales (NaPCP = 15,3 % sobre la base molar con respecto a Na₂BPA). La cantidad de materiales residuales era anormalmente alta debido al bajo Mw del polímero.

Nuestros resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico (NaPCP) en una cantidad del 10,6 %, el peso molecular de los polímeros resultantes era sustancialmente inferior a 43.000 daltons (de aproximadamente 7.500 daltons).

Ejemplo comparativo 21

5 Se hicieron reaccionar 25,32 g de CIPAMI exento de PA con un total de 76,67 g de oDCB / suspensión de sal que tenía una riqueza del 19,98% en Na2BPA y del 1,375% en NaPCP usando 0,6 ml de catalizador HEGCl (solución al 20 % en oDCB). Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La polimerización se completó a 180 °C proporcionando 34 g de una masa polimérica con un Mw de 28.900 daltons y que tenía un contenido total de CIPAMI inferior a 100 ppm, sobre la base del peso total del polímero. El contenido de grupos terminales Cl del polímero es inferior a 1.000 ppm con respecto al polímero.

Nuestros resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico (NaPCP) en una cantidad molar del 10,6 %, el peso molecular de los polímeros resultantes era aproximadamente de 30.000 daltons, que era sustancialmente inferior a 43.000 daltons.

Ejemplo comparativo 22

Se hicieron reaccionar 83 g de CIPAMI exento de PA con un total de 244,5 g de oDCB / suspensión de sal que tenía una riqueza del 21,1 % en Na2BPA y del 1 % en NaPCP usando 1,93 ml de catalizador HEGCl (solución al 20 % en oDCB). Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La polimerización se completó a 180 °C proporcionando 112,5 g de una masa polimérica con un Mw de 36.524 daltons y que tenía un contenido total de CIPAMI inferior a 100 ppm, sobre la base del peso total del polímero. El contenido de grupos terminales Cl del polímero es inferior a 1.000 ppm con referencia al polímero.

Nuestros resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico (NaPCP) en una cantidad molar del 5,5 %, el peso molecular de los polímeros resultantes era sustancialmente inferior a 43.000 daltons (es decir, de aproximadamente 36.000 daltons).

Ejemplo comparativo 23

Se hicieron reaccionar 34,72 g de CIPAMI exento de PA con un total de 186,9 g de oDCB / suspensión de sal que tenía una riqueza del 11,57 % en Na2BPA y del 0,5 % en NaPCP usando 1 ml de catalizador HEGCl (solución al 20 % en oDCB). Se calculó que la concentración final de sólidos era del 20 % en un sistema de reactor tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La polimerización se completó a 180 °C proporcionando 47 g de una masa polimérica con un Mw de 39914 daltons y que tenía un contenido total de CIPAMI inferior a 100 ppm, sobre la base del peso total del polímero. El contenido de grupos terminales Cl del polímero es de 1400 ppm, sobre la base del polímero.

Nuestros resultados muestran que cuando se añadió la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico (NaPCP) en una cantidad molar del 5 %, el peso molecular de los polímeros resultantes era inferior a 43.000 daltons.

La tabla 9 muestra la cantidad de NaPCP usado en los experimentos, la relación final de ONa/Cl para el Mw alcanzado y el contenido en materiales residuales. El contenido en materiales residuales total es la suma de todas las especies con un Mw inferior a 500 daltons en las trazas determinadas por HPLC.

Tabla 9.

Ej.	NaPCP en % molar	ONa/Cl	Mw (daltons)	Materiales residuales (ppm)	Grupos terminales Cl
Ej.C. 19	10,6	1,12	9184	1200	<2000
Ej.C. 20	15,3	1,15	<7500	>500	<2000
Ej.C. 21	8	1,02	28900	<100	<750
Ej.C. 22	5,5	1,02	36524	<100	<750
Ej.C. 23	5	1,02	39914	<100	1400

Los resultados de la tabla 9 muestran que cuando la cantidad de NaPCP era del 5 % molar o superior, el polímero resultante tenía un peso molecular que era al menos de 43.000.

La tabla 10 muestra la composición de grupos terminales del polímero final.

Tabla 10.

Grupo terminal	Porcentaje del grupo terminal		
	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
Cloro	<10 %	12,5 %	25 %
PCP	>70 %	62 %	48 %
Hidroxilo	20 %	24,5 %	26 %

5 Los resultados de la tabla 10 muestran que las distribuciones de los grupos terminales del polímero pueden variar dependiendo de la aplicación. Los artículos moldeados a partir de resinas que tienen dicho peso molecular pueden tener una resistencia al impacto Izod sin entalladura inferior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y un índice de fluidez en fundido superior a 22 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

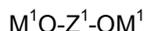
10

REIVINDICACIONES

1. Composición de polieterimida que comprende una polieterimida que comprende una combinación reaccionada de sales de metal alcalino y una bis(haloftalimida) de

(a) la combinación de sales de metal alcalino que comprende

5 una sal de metal alcalino de un compuesto aromático dihidroxílico que tiene la fórmula



y

una sal de metal alcalino de un compuesto aromático monohidroxílico que tiene la fórmula



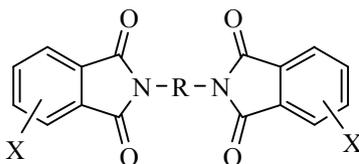
10 en la que

M^1 y M^2 son cada uno independientemente un metal alcalino, y

Z^1 y Z^2 son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo monocíclico o policíclico C_{6-24} aromático, opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_{1-8} , de 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y

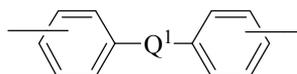
15 la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico está incluida en una cantidad superior al 0 e inferior al 5 por ciento molar sobre la base del total de moles de las sales de metal alcalino; con

(b) la bis(haloftalimida) de fórmula



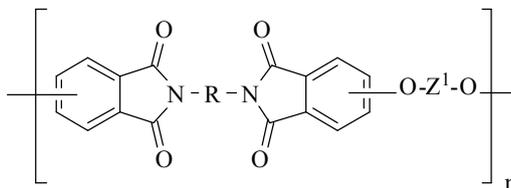
en la que

20 R se selecciona a partir de un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente que tiene la fórmula



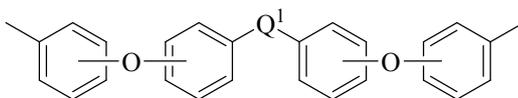
25 en la que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5 y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4 y

30 cada X se selecciona independientemente de entre flúor, cloro, bromo y yodo; en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



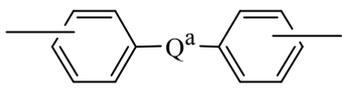
en la que n es superior a 1, y cada R es igual o diferente, cada Z^1 es igual o diferente, y son como se han definido anteriormente.

35 2. La composición de polieterimida de la reivindicación 1, en la que R es el resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos y tiene la fórmula:

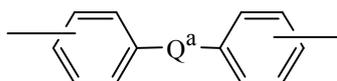


en la que Q^1 se selecciona de entre un enlace directo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y $-(C_6H_{10})_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 4.

- 5 3. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que la polieterimida comprende del 0,5 al 4 % en peso de un compuesto sustituyente aromático monohidroxílico sobre la base del peso total de la polieterimida.
- 10 4. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el contenido de bis(haloftalimida) residual y de bis(ftalimida) residual es inferior al 0,05 % en peso, sobre la base del peso total de la polieterimida.
5. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el contenido de bis(haloftalimida) residual es inferior a 600 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.
6. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el contenido de cloruro es inferior a 3000 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.
- 15 7. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un molde a 100 °F (37,8 °C) que tiene las dimensiones de 12,7 x 15,2 x 0,4 cm.
8. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un molde a 177 °C Dynatup que tiene las dimensiones de 101,6 mm de diámetro y 3,175 mm de espesor.
- 20 9. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que M^1 y M^2 son cada uno sodio.
10. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que Z^1 y Z^2 son cada una independientemente un resto hidrocarbilo policíclico C_{12-24} opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_{1-8} .
- 25 11. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que Z^1 es un grupo divalente que tiene la fórmula

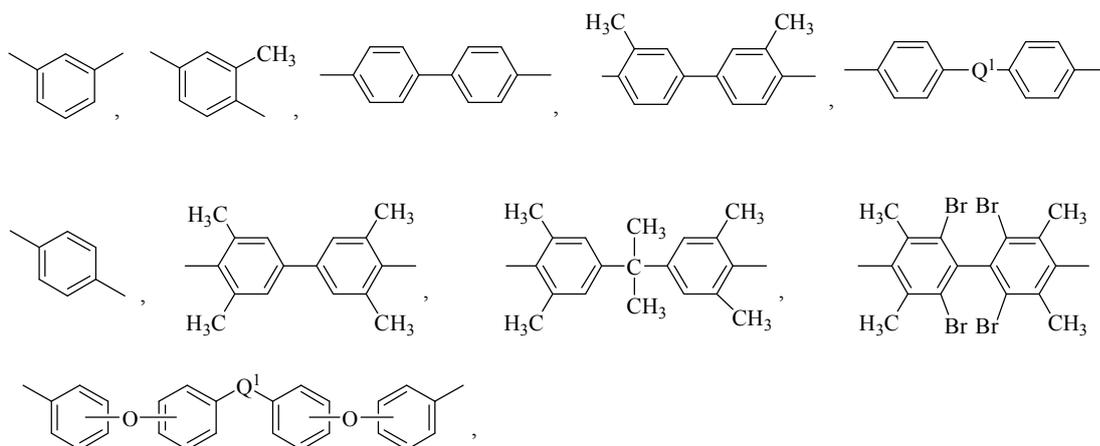


Z^2 es un grupo monovalente que tiene la fórmula



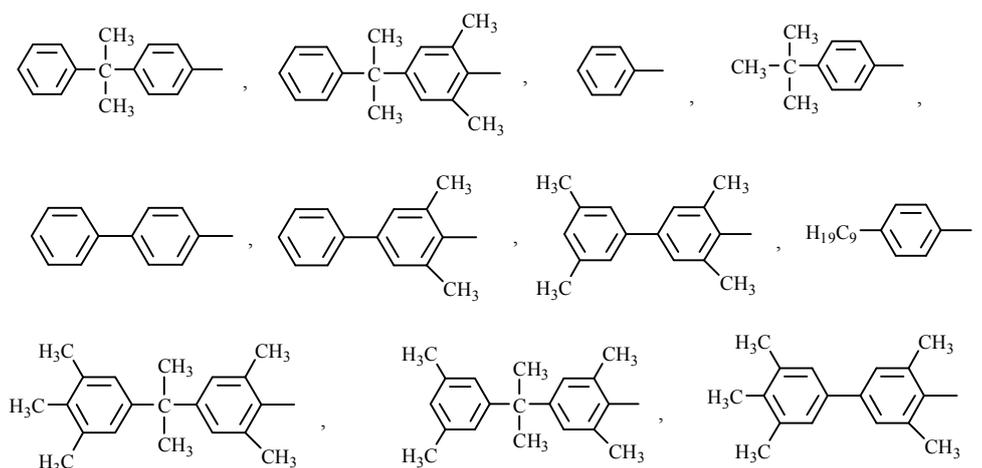
- 30 en las que Q^a y Q^b se seleccionan cada uno independientemente de entre un enlace sencillo, $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$ y $-C_yH_{2y}-$ y un derivado halogenado del mismo, en la que y es un número entero de 1 a 5, $-(C_6H_{10})_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 4, y

R se selecciona de entre un grupo divalente que tiene la fórmula



y una combinación de las mismas, en las que Q¹ se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z, en la que z es un número entero de 1 a 4.

- 5 12. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que Z² se selecciona de entre



y una combinación de las mismas.

- 10 13. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que la sal de metal alcalino se selecciona de entre sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio y una combinación de las mismas.

14. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico es la sal de sodio de p-cumil-fenol.

- 15 15. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en la que Z¹ es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno y R se selecciona de entre m-fenileno, p-fenileno, diarilsulfona y una combinación de los mismos.

16. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, que además comprende una carga.

- 20 17. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que la carga está ausente o sustancialmente ausente.

- 25 18. La composición de polieteramida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, que además comprende un aditivo seleccionado de entre catalizadores, modificadores de impacto, cargas, agentes de refuerzo, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz, absorbentes ultravioleta, inactivadores, plastificantes, lubricantes, agentes de liberación de molde, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de soplado, retardantes de llama, agentes antigoteo, estabilizantes de radiación, cargas de refuerzo, cargas en partículas, nanocargas y una combinación de los mismos.

19. La composición de polieterimida de la reivindicación 18, que además comprende un aditivo seleccionado de entre un antioxidante, un absorbente de UV, un agente de liberación de molde y una combinación de los mismos.

20. La composición de polieterimida de la reivindicación 19, en la que otros aditivos están ausentes o sustancialmente ausentes de la composición.

21. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en la que el aditivo está ausente o sustancialmente ausente.

5 22. La composición de polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en la que una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y la polieterimida tiene un índice de fluidez en fundido inferior o igual a 22 g/10 min determinada según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

10 23. Una composición de polieterimidias que comprende una polieterimida que comprende una combinación reaccionada de sales de metal alcalino y una bis(cloroftalimida)

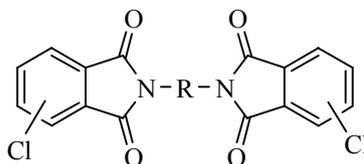
(a) la combinación de sales de metal alcalino que comprende

una sal de metal alcalino de bisfenol A, y

una sal de metal alcalino de p-cumilfenol

15 en la que la sal de metal alcalino de p-cumil-fenol está incluida en una cantidad inferior al 0 y superior al 5 por ciento molar sobre la base del total de moles de las sales de metal alcalino; con

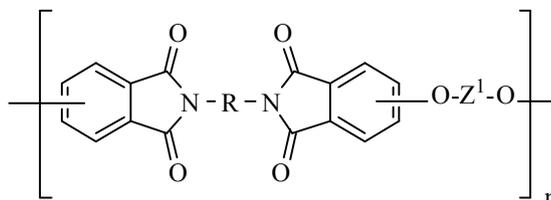
(b) la bis(cloroftalimida) que tiene la fórmula



en la que R se selecciona de entre m-fenileno, p-fenileno-diarilsulfona y una combinación de los mismos; y

en la que

20 la polieterimida tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons y comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



en la que n es superior a 1, y R es tal como se ha definido anteriormente,

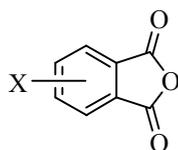
25 el contenido total de bis(haloftalimida) residual y bis(ftalimida) residual en la composición de polieterimida es inferior al 0,05 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición, y

el contenido total de bis(cloroftalimida) residual es inferior a 600 ppm, sobre la base del peso total de la composición, y

el contenido total de cloruro es inferior a 3000 ppm, sobre la base del peso total de la composición.

24. Un procedimiento de fabricación de una polieterimida, comprendiendo el procedimiento

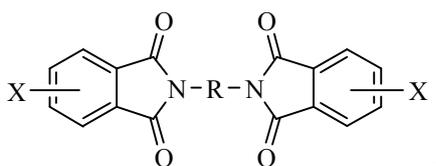
30 (a) poner en contacto un anhídrido haloftálico que tiene la fórmula



con una diamina orgánica que tiene la fórmula

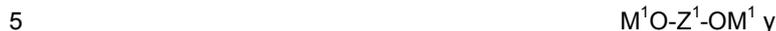


para formar una bis(haloftalimida) que tiene la fórmula



y

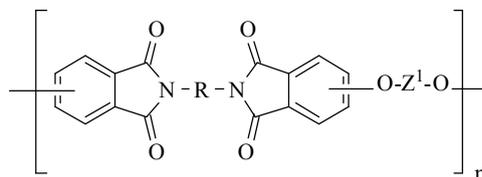
(b) poner en contacto la bis(haloftalimida) con una combinación de sales de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino de un compuesto aromático dihidroxílico que tiene la fórmula



una sal de metal alcalino de un compuesto aromático monohidroxílico que tiene la fórmula



10 en la que la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico está incluida en una cantidad superior al 0 en inferior al 5 por ciento molar, sobre la base de los moles totales de la sal de metal alcalino del compuesto aromático dihidroxílico y la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico, para formar la polieterimida que comprende unidades estructurales que tienen la fórmula



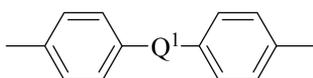
en la que en las fórmulas anteriores,

n es superior a 1

15 cada X se selecciona independientemente de entre flúor, cloro, bromo y yodo; y

R se selecciona a partir de un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 27 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un derivado halogenado del mismo, un resto hidrocarbilo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos, y un grupo divalente que tiene la fórmula

20



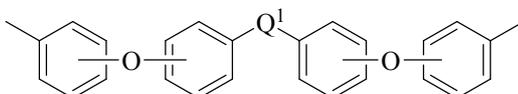
25 en la que Q¹ se selecciona de entre un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4.

M¹ y M² son cada uno independientemente un metal alcalino, y

30 Z¹ y Z² son cada uno independientemente un resto hidrocarbilo monocíclico o policíclico C₆₋₂₄ aromático, opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₈, de 1 a 8 átomos de halógeno, o una combinación de los mismos, y

en la que la polieterimida tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 43.000 daltons.

25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el resto hidrocarburo aromático que tiene de 1 a 6 grupos aromáticos tiene la fórmula:



35 en la que Q¹ se selecciona de entre un enlace directo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4.

26. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-25, que además comprende moldear la

polieterimida a una presión superior a la presión atmosférica.

27. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-26, en el que la polieterimida comprende del 0,5 al 4 por ciento en peso de un compuesto sustituyente aromático monohidroxílico, sobre la base del peso total de la polieterimida.

5 28. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-27, en el que el contenido de bis(haloftalimida) residual y de bis(ftalimida) residual es inferior al 0,05 % en peso, sobre la base del peso total de la polieteramida.

29. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-28, en el que el contenido de bis(haloftalimida) residual es inferior a 600 ppm, sobre la base del peso total de la composición.

10 30. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-29, en el que el contenido de cloruro es inferior a 3000 ppm, sobre la base del peso total de la polieterimida.

31. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-30, en el que

la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un molde a 37,8 °C que tiene las dimensiones de 12,7 x 15,2 x 0,4 cm.

15 una muestra moldeada de la polieterimida tiene una resistencia al impacto Izod sin entalladura superior a 1335 J/m, determinada según el ensayo ASTM D4812 a 23 °C, y

la polieterimida tiene un índice de fluidez en fundido inferior o igual a 22 g/10 min, determinado según el ensayo ASTM D1238, a 337 °C/6,6 kg.

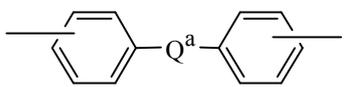
20 32. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-31, en el que la polieterimida tiene un peso de depósitos inferior a 1,1 mg, determinado usando 200 impactos de un molde a 177 °C Dynatup que tiene las dimensiones de 101,6 mm de diámetro y (3,175 mm de espesor.

33. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-32, en el que M¹ y M² son cada uno sodio.

34. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-33, en el que Z¹ y Z² son cada una independientemente un resto hidrocarbilo policíclico C₁₂₋₂₄ opcionalmente sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₈.

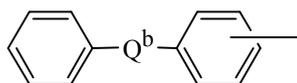
35. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-34, en el que

25 Z¹ es un grupo divalente que tiene la fórmula



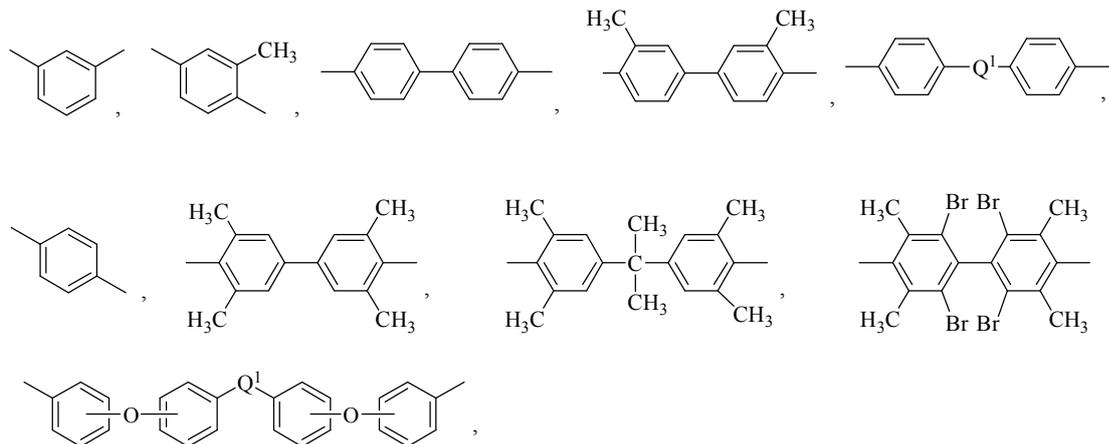
y

Z² es un grupo monovalente que tiene la fórmula



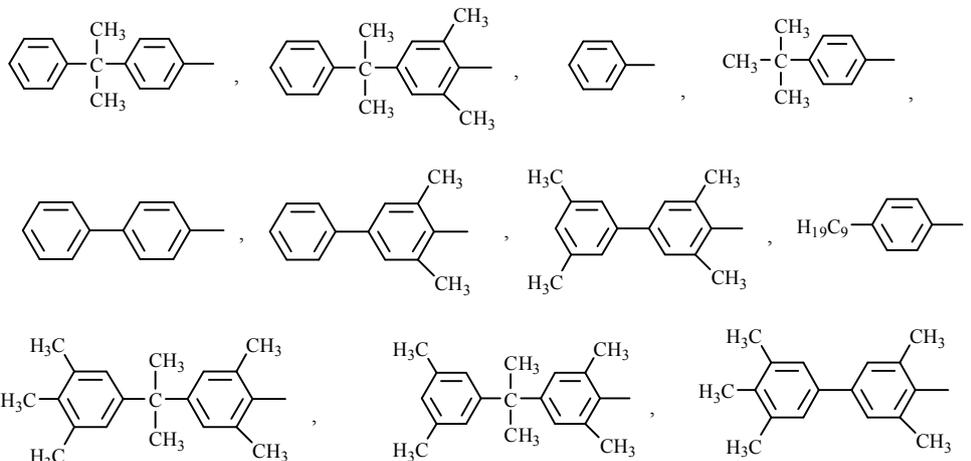
30 en las que Q^a y Q^b se seleccionan cada uno independientemente de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO- y -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado del mismo, en las que y es un número entero de 1 a 5 y (C₆H₁₀)_z, en la que z es un número entero de 1 a 4 y

R se selecciona de entre un grupo divalente que tiene la fórmula



y combinaciones de las mismas, en las que Q^1 se selecciona de entre un enlace sencillo, -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- y un derivado halogenado de la misma, en la que y es un número entero de 1 a 5, y -(C₆H₁₀)_z-, en la que z es un número entero de 1 a 4.

36. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-35, en el que Z^2 se selecciona de entre



5

y combinaciones de las mismas.

37. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-36, en el que la sal de metal alcalino se selecciona de entre sales de litio, sales de sodio, sales de potasio y sales de cesio.

10 38. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-37, en el que la sal de metal alcalino del compuesto aromático monohidroxílico es la sal de sodio de p-cumil-fenol.

39. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24-38, en el que Z^1 es 2,2-(4-fenileno)isopropilideno y R se selecciona de entre m-fenileno, p-fenileno-diarilsulfona y una combinación de los mismos.

40. Un artículo que comprende la polieterimida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-22.

15 41. El artículo de la reivindicación 40, seleccionado de entre una lámina, película, lámina de varias capas, película de varias capas, pieza moldeada, perfil extrudido, pieza recubierta, membrana, espuma, material compuesto y fibra.

42. El artículo de la reivindicación 41, en el que la lámina se selecciona de entre una lámina de espuma, una lámina de papel y una lámina de tejido.

43. El artículo de la reivindicación 40, en el que el artículo es un muelle que comprende la polieterimida.

20 44. El artículo de la reivindicación 40, en el que el artículo es una pieza moldeada que tiene un espesor de 1 a 5 milímetros.

45. Un procedimiento para moldear un artículo, que comprende conformar, extrudir, moldear, moldear por hilado, termomoldear la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-22 para producir un artículo.

46. El procedimiento de la reivindicación 45, en el que el procedimiento moldea fibras, y el procedimiento comprende además tejer o enredar las fibras para formar un tejido.